PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-124710

(43)Date of publication of application: 13.05.1997

(51)Int.Cl.

CO8F 2/10 A61L 15/60

C08F 6/00 CO8F 20/06

(21)Application number: 07-286263 (22)Date of filing:

02.11.1995

(71)Applicant:

NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(72)Inventor:

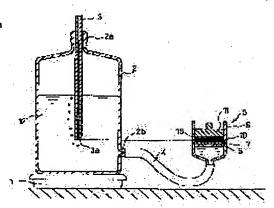
YANASE TORU KIMURA KAZUKI **NAGASUNA KINYA** SHIOJI NAOTAKE

(54) WATER-ABSORBING RESIN AND PRODUCTION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a water-absorbing resin which is excellent in water absorption ratio both under normal pressure and under a high pressure and also excellent in urine resistance.

SOLUTION: This water-absorbing resin is obtd. by subjecting a hydrophilic unsatd. monomre (e.g. an acrylic acid-sodium acrylate mixture) to water-base soln. polymn. in the presence of an internal cross-linker and a phosphite, mixing the resultant water-absorbing resin precursor with a surface cross-tinker having groups reactive with carboxyl groups of the precursor, and heating the resultant mixture. The resin absorbs 36 g/g or higher physiological saline under normal pressure and 24g/g or higher under a high pressure and has a flow rate (16hr after absorbing artificial urine) of 1mm/min or lower. The physiological saline absorption under a high pressure is measured with an apparatus comprising a balance 1, a vessel 2, an outside-air intake pipe 3, a tube 4, a glass filter 6, and a measuring section 5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3606966

[Date of registration]

15.10.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Japanese Unexamined Patent Publication No. 179008/1991 (Tokukaihei 9-124710)

A. Relevance of the Above-identified Document

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

B. <u>Translation of the Relevant Passages of the Document</u>
See also the attached English Abstract.

[Title of the Invention]
WATER ABSORBING RESIN AND PRODUCTION METHOD
THEREOF

をはるないとうとのでは、 これをコートンののはないとのできませんが

[Claims]

A production method of a water-absorbing resin, comprising the steps of (i) performing, in the presence of internal cross-linking agent and phosphorous acid and/or its salt, aqueous polymerization using a hydrophilic unsaturated monomer so as to produce a water-absorbing resin precursor, the hydrophilic unsaturated monomer mainly containing acrylic acid and/or its alkali metal salt, and (ii) adding, to the water-absorbing resin precursor, a surface cross-linking agent that is reactive with a carboxyl group contained in the water-absorbing resin precursor,

and treating the mixture with heat.

[Claim 2]

The production method as set forth in Claim 1, wherein the internal cross-linking agent is used within the range of from 0.02 mol% to 3 mol% with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

[Claim 3]

The production method as set forth in one of Claims 1 and 2, wherein the phosphorous acid and/or its salt is used within the range of from 0.01 % to 5 % by weight with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

[Claim 4]

The production method as set forth in any one of Claims 1, 2 and 3, comprising the step of performing the aqueous polymerization using persulfate.

[Claim 5]

A water-absorbing resin, having (i) an absorbency of 36g/g or greater with respect to physiological saline under no pressure, (ii) an absorbency of 24g/g or greater with respect to physiological saline under high pressure, and (iii) a flow rate of 1 mm/min or less at a time after 16 hours have passed since artificial urine was absorbed.

[Detailed description of the invention]

[Industrial field of the invention] The present invention relates to a water-absorbing resin and a production method thereof. In particular, the present invention relates to a water-absorbing resin that is (i) excellent in absorbing ability both under no pressure and under high pressure, (ii) excellent in urine-resistibility, and (iii) is especially suitable for sanitary material. The present invention also relates to a production method of the water-absorbing resin.

[0002]

[Prior art] In recent years, water-absorbing resin has been widely used for various purposes, not only for sanitary material (e.g., paper diapers, sanitary napkins) but also for medical use (e.g., body fluids absorbing material), for civil engineering and construction (e.g., sealing member (water-shutoff member), dew condensation preventor), for food (e.g., freshness-keeping agent), for industry (e.g., dehydrating agent for eliminating water from solvent), or agriculture and gardening (e.g., greenery). A variety of water-absorbing resins suitable for the respective purposes have been suggested.

[0003] However, ordinary water-absorbing resin has inferior water absorbency under pressure, although its

absorbency under no pressure is high. Therefore, the water-absorbing resin cannot provide sufficient absorbency in the case where the water-absorbing resin is used for water-absorbing material on which high load is to be applied while being used (e.g., a paper diaper for adults that has been increasingly demanded in recent years). Accordingly, there has been a demand for resin that exhibits excellent absorbency under pressure, especially under high pressure, while maintaining high absorbency under no pressure.

[0004] Further, with respect to pure water and physiological saline, ordinary water-absorbing resin constantly exhibits high absorbency for a long period of time. However, with respect to urine, it has been known that the ordinary water-absorbing resin exhibits a unique phenomenon. Specifically, a gel that has absorbed urine and therefore has swelled is deteriorated and destroyed as time passes by. Therefore, in order to utilize the water-absorbing resin as a water-absorbing material (e.g., paper diapers), it is strongly demanded that the durability of swelled gel having absorbed urine is improved while excellent absorbencies both under no pressure and under high pressure are maintained.

[0005] One method of improving the resistance (the durability will be referred to as urine-resistibility hereinafter) of the water-absorbing resin against urine is a

method in which the amount of cross-linking agent to be used in polymerization is increased so as to increase the cross-linking density of the water-absorbing resin. This method, however, requires high production costs and only produces a water-absorbing resin that exhibits significantly reduced absorbency under no pressure.

There has been suggested another method of [0006] improving the urine-resistibility of the water-absorbing resin. Specifically, a particular additive is added to the water-absorbing resin. Examples of the additives include: an oxygen-containing reducing inorganic salt (Japanese Unexamined Patent Publication No. 63-118375, U.S. Patent No. 4863989, U.S. Patent No. 4972019); an anti-oxidant (Japanese Unexamined Patent Publication No. 63-127754); an oxidant (Japanese Unexamined Patent Publication No. 63-153060); and reductant containing sulfur (Japanese Unexamined Patent Publication 63-272349). However, regardless of which one of the additives is used, the urine-resistibility and handiness cannot be improved to a satisfactory level. Moreover, the absorbency, both under no pressure and under high pressure, of the water-absorbing resin decreases.

[0007] Further, there has been suggested another method of improving the urine-resistibility of the water-absorbing resin. Specifically, a particular compound is added during polymerization. Examples of the above

method include: polymerization performed in the presence of a particular amount of chain transfer agent and a particular amount of cross-linking agent (Japanese Unexamined Patent Publication No. 2-255804, Japanese Unexamined Patent Publication No. 3-179008, EP Patent No. 0372981), polymerization performed in the presence of hypophosphorus compound (Japanese Unexamined Patent Publication No. 2-300210), and polymerization performed in the presence of water-soluble phosphoric acid type compound (Japanese Unexamined Patent Publication No. 5-97929).

[8000]

[Problem to be solved by the invention] These methods can improve the urine-resistibility of the water-absorbing resin. However, none of the methods can provide a water-absorbing resin that exhibits high absorbency under high pressure.

[0009] Thus, the conventional water-absorbing resin is inferior in at least one of the absorbency under no pressure, the absorbency under high pressure, and urine-resistibility. Therefore, it has not been realized a water-absorbing resin that is excellent in the absorbency under no pressure, the absorbency under high pressure, and urine-resistibility.

[0010] For this reason, there has been a demand for a water-absorbing resin that is excellent in all of (i) the

absorbency under no pressure, (ii) the absorbency under high pressure, and (iii) the urine-resistibility. Furthermore, a production method of the water-absorbing resin has also been demanded. In other words, the present invention is in view of the above conventional problems, and has as an object to provide a water-absorbing resin that is excellent in absorbency, both under no pressure and under high pressure, and in urine-resistibility. The present invention has another object to provide a production method of the water-absorbing resin.

[0011]

In order to achieve the [Means for solving problem] above objects, the inventors of the present application have diligently researched a water-absorbing resin and a production method thereof. As a result, the inventors a water-absorbing resin excellent that absorbency, both under no pressure and under high pressure, and in urine-resistibility can be produced by (i) performing, in the presence of internal cross-linking agent salt. phosphorous acid and/or its aqueous and polymerization using a hydrophilic unsaturated monomer so as to produce a water-absorbing resin precursor, the hydrophilic unsaturated monomer mainly containing acrylic acid and/or its alkali metal salt, (ii) adding, to the water-absorbing resin precursor, a surface cross-linking agent that is reactive with a carboxyl group contained in

the water-absorbing resin precursor, and treating the mixture with heat. Finally, the present invention was completed.

That is, in order to solve the above problems, [0012] the invention of Claim 1, which is a production method of a water-absorbing resin, is adapted so that the production method of a water-absorbing resin includes the steps of (i) performing, in the presence of internal cross-linking agent phosphorous acid and/or its salt. polymerization using a hydrophilic unsaturated monomer mainly containing acrylic acid and/or its alkali metal salt so as to produce a water-absorbing resin precursor, and (ii) adding, to the water-absorbing resin precursor, a surface cross-linking agent that is reactive with a carboxyl group contained in the water-absorbing resin precursor, and treating with heat.

[0013] In order to solve the above problems, the invention of Claim 2, which sets forth a production method of a water-absorbing resin, is adapted so that, in the production method of Claim 1, the internal cross-linking agent is used within the range of from 0.02 mol% to 3 mol% with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

[0014] In order to solve the above problems, the invention of Claim 3, which sets forth a production method of a water-absorbing resin, is adapted so that, in

the production method of one of Claims 1 and 2, the phosphorous acid and/or its salt is used within the range of from 0.01 % to 5 % by weight with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

[0015] In order to solve the above problems, the invention of Claim 4, which sets forth a production method of a water-absorbing resin, is adapted so that the production method of one of Claims 1, 2, and 3 includes the step of performing the aqueous polymerization using persulfate.

[0016] The above method enables to produce a water-absorbing resin that is excellent in absorbency, both under no pressure and under high pressure, and in urine-resistibility.

[0017] Further, in order to solve the above problems, the water-absorbing resin of the invention as set forth in Claim 5 is adapted so that (i) the physiological saline has an absorbency 36g/g or greater under no pressure of and an absorbency of 24 g/g or greater under high pressure and (ii) a flow rate of 1 mm/min or lower at a time 16 hours have passed since artificial urine was absorbed.

[0018] With the above arrangement, the water-absorbing resin can become excellent in absorbency, both under no pressure and under high pressure. Moreover, the water-absorbing resin is excellent in urine-resistibility. Therefore, the water-absorbing resin is

suitable for paper diapers for babies or sanitary napkins. Further, the water-absorbing resin can be utilized for sanitary material (e.g., diapers for adults) on which high load is to be applied, which sanitary material has been increasingly demanded in the recent years.

[0019] The following describes the present invention in detail. In the present invention, the absorbency under no pressure means an absorbency of water-absorbing resin with respect to physiological saline, which absorbency is measured under the condition where no pressure is being applied to the water-absorbing resin. The method of measuring the absorbency under no pressure will be specifically described in the Examples below.

[0020] On the other hand, in the present invention, the absorbency under high pressure means an absorbency of water-absorbing resin, which absorbency is measured under the condition where a pressure of, for example, 50 g/cm² is being applied to the water-absorbing resin. The method of measuring the absorbency under high pressure will be specifically described in the Examples below.

[0021] Further, in the present invention, the flow rate after artificial urine absorption is used to evaluate the level of liquidification of the hydrate gel the flow rate after artificial urine absorption. The flow rate the flow rate after artificial urine absorption is calculated on the basis of a flow rate at a time when (i) a predetermined amount of

をはなるなるとは、 できる できる · しまるとはない。

artificial urine has been absorbed by the water-absorbing hydrate gel that is and (ii) swelled predetermined magnification has been left under predetermined condition for a predetermined period of time (e.g., 16 hours). The flow rate means a distance the hydrate gel moves in a unit of time while the container containing the hydrate gel is being leaned. Further, the artificial urine is an aqueous solution in which urea, sodium chloride, magnesium sulfate, calcium chloride, and L-ascorbic acid are dissolved in such a way that the respective ratios thereof are approximately equal to that in natural urine. By using the flow rate at the time when artificial urine has been absorbed, the the of the water-absorbing resin urine-resistibility evaluated. Specifically, if the flow rate at the time when the artificial urine has been absorbed is fast, then it is determined that the water-absorbing resin is significantly deteriorated by the artificial urine and therefore is inferior in urine-resistibility. The method of measuring the flow rate at the time when the artificial urine has been absorbed will be specifically described in the Examples below.

[0022] The water-absorbing resin according to the present invention is produced by (i) synthesizing a particular water-absorbing resin precursor and (ii) treating the water-absorbing resin precursor with heat in

the presence of surface cross-linking agent. The water-absorbing resin precursor is produced by aqueous polymerization using hydrophilic unsaturated monomer in the presence of internal cross-linking agent and phosphorous acid and/or its salt.

[0023] The hydrophilic unsaturated monomer (the hydrophilic unsaturated monomer will be referred to as a monomer hereinafter) contains acrylic acid and/or its alkali metal salt as its main component. In order to further improve the absorbency of the water-absorbing resin, it is preferable that the acrylic acid content and its alkali metal salt content in the monomer be 70 mol% or greater, or more preferably, 90 mol% or greater.

[0024] In order to further improve the absorbency of the water-absorbing resin, it is preferable that the alkali metal salt content in acrylic acid with respect to the total amount of acrylic acid and its alkali metal salt be 30 mol% or greater, or more preferably, in the range of from 50 mol% to 80 mol%.

[0025] The monomer may contain, when necessary, an unsaturated monomer other than the acrylic acid. The monomer other than acrylic acid is not particularly limited. Concrete examples of the monomer other than acrylic acid include: anionic unsaturated monomers (and their salts) such as methacrylic acid, maleic acid, vinyl sulfonic acid, stylenesulfonic acid,

2-(meth)acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid,

2-(meth)acryloylethanesulfonic

acid,

2-(meth)acryloylpropanesulfonic acid, and the like; non-ionic hydrophilic group containing unsaturated monomers such as (meth)acryl amide,

N-ethyl(meth)acrylamide, N-n-propyl(meth)acrylamide,

N-isopropyl(meth)acrylamide,

N, N-dimethyl(meth)acrylamide,

2-hydroxyethyl(meth)acrylate,

2-hydroxypropyl(meth)acrylate,

methoxypolyethyleneglycol(meth)acrylate,

polyethyleneglycolmono(meth)acrylate, vinylpyridine,

N-vinylpyrrolidone, N-acryloylpiperidine,

N-acryloylpyrrolidine, and the like; and

cationic unsaturated monomers such as

N, N-dimethylaminoethyl(meth)acrylate,

N, N-diethylaminoethyl (meth) a crylate,

N, N-dimethylaminopropyl(meth)acrylate,

N,N-dimethylaminopropyl(meth)acrylamide, and their quaternary salts. In a case where a monomer other than acrylic acid is used, the monomer content is preferably 30mol% or less, and more preferably 10mol% or less.

[0026] The internal cross-linking agent used in the aqueous polymerization using the monomer is a compound containing a plurality of polymerizable unsaturated groups or a plurality of reactive groups. Examples of the

cross-lining includes: internal agent (B) N, N'-methylenebis (meth) acrylamide, (poly)ethyleneglycoldi(meth)acrylate, (poly)propyleneglycoldi(meth)acrylate, trimethylolpropanedi(meth)acrylate, trimethylolpropanetri(meth)acrylate, glycerictri(meth)acrylate, glycericacrylatemethacrylate, ethyleneoxide denatured trimethylolpropanetri(meth)acrylate, pentaerythritoltetra(meth)acrylate, dipentaerythritolhexa(meth)acrylate, triallylcyanurate, triallylisocyanurate, triallylphosphate, triallylamine, poly(meth)allyloxyalkanes, (poly)ethyleneglycoldiglycidylether, glyceroldiglycidylether, ethyleneglycol, polyethyleneglycol, propyleneglycol, glycerin, pentaerythritol, ethylenediamine, polyethyleneimine, glycidyl(meth)acrylate and the like. These internal cross-linking agents may be used solely or in a suitable combination. It is more preferable that a compound, among the above exemplified compounds, having a plurality of polymerizable unsaturated groups be used as the internal cross-linking agent.

[0027] It is preferable that the internal cross-linking agent content with respect to the total amount of the above monomer be in the range of from 0.02 mol% to 3 mol%, or more preferably in the range of from 0.05 mol%

1.5 mol%. It is not preferable that the internal cross-linking agent content be less than 0.02 mol% because, in this case, a component that can be dissolved into water increases. In other words, a water-soluble component increases. Moreover, the swelled gel having absorbed water becomes slimier. Therefore, in the case where the swelled gel is used in, for example, diapers, not only uncomfortable feeling is provided to the user, but also the urine-resistibility is degraded. On the other hand, it is not preferable that the internal cross-linking agent content be more than 3 mol%, because, in this case, the absorbency of the water-absorbing resin precursor under no pressure decreases significantly, and consequently, both the absorbency of water-absorbing resin under no pressure and the absorbency of water-absorbency resin under high pressure decrease.

In the present invention, phosphorous acid and/or its salt (this will be referred to as phosphorous hereinafter) that is used for (salt) polymerization using the monomer is not particularly limited, as long as it is soluble to water or aqueous solution of monomer. Examples of the phosphorous acid (salt) include: phosphorous acid; normal salt ofphosphorous acid, such as disodium phosphite, dipotassium phosphite, ammonium phosphite; and acid salt of phosphorous acid, such as sodium hydrogen

phosphite, potassium hydrogen phosphite, ammonium hydrogen phosphite. Among the phosphorous acid (salt) listed above, disodium phosphite, dipotassium phosphite, and sodium hydrogen phosphite are especially preferable. These phosphorous acid (salt) may be used either solely or in combination of thereof. Further, two or more of the above may be mixed at an arbitrary ratio. Phosphite of cation having a valence of two or greater, such as calcium or barium, is not preferable because such phosphite is usually insoluble to water.

Ιt is preferable that the dosage the [0029] phosphorous acid (salt) be in the range of from 0.01% by weight to 5% by weight with respect to the monomer, or more preferably in the range of from 0.1% by weight to 2% by weight. In the case where the dosage of the phosphorous acid (salt) is less than 0.01% by weight, the absorbency of the water-absorbing resin precursor under no pressure becomes low, and the absorbency of the water-absorbing resin under pressure the no absorbency of the water-absorbing resin under high pressure also become low. Therefore, this case is not preferable. On the other hand, in the case where the dosage of the phosphorous acid (salt) exceeds 5% by the water-soluble content of produced weight, water-absorbing resin increases significantly. This causes uncomfortable feelings when used in, for example, diapers.

中華の大学の大学を大学を表現できます。 これのは、ことに

Moreover, the urine-resistibility and the absorbency under high pressure are reduced. Therefore, this case is not preferable, either.

invention. [0030] In the present aqueous polymerization is employed to polymerize a monomer in the presence of an internal cross-linking agent and phosphorous acid (salt) produce so as to water-absorbing resin precursor. In order to perform the aqueous polymerization, a conventionally-known method can be employed. Examples of the conventionally-known method include: casting polymerization in which the polymerization is performed in a cast; performing a polymerization belt-conveyer; performing polymerization with an apparatus having a stirring blade (e.g., kneader) by fragmenting the generated hydrate gel polymer. Among the methods listed above, it is especially preferable to polymerize with an apparatus having a stirring blade by fragmenting the polymer because (i) it is easy to remove heat generated during the polymerization and (ii) the polymerization is performed uniformly. The apparatus having a stirring blade is not particularly limited. Examples of the apparatus include: single-armed mixing apparatus; a single-screwed extruder, a two-armed kneader, and a three-armed kneader. Among these apparatuses, it is especially preferable to use the two-armed kneader.

The method for mixing the monomer, the [0031] internal cross-linking agent, and phosphorous acid (salt) during the aqueous polymerization is not particularly limited. For example, the internal cross-linking agent and the phosphorous acid (salt) may be mixed directly, and thereafter the solution of the mixture may be mixed with either the monomer or an aqueous solution thereof. Alternatively, the internal cross-linking agent and an aqueous solution of the phosphorous acid (salt) may be mixed, and thereafter the solution of the mixture may be mixed with either the monomer or an aqueous solution thereof. Furthermore, the internal cross-linking agent, the phosphorous acid (salt), and a part of monomer or a part of aqueous solution thereof may be mixed, and thereafter the mixed solution may be mixed with either the rest of the monomer or the rest of the aqueous solution thereof. internal cross-linking Furthermore, the agent, aqueous solution of phosphorous acid (salt), either a part of monomer or a part of aqueous solution of the monomer may be mixed, and thereafter the mixed solution may be mixed with either the rest of the monomer or the rest of the aqueous solution thereof.

[0032] The concentration of the monomer in the aqueous solution during the aqueous polymerization using the monomer in the presence of internal cross-linking agent and phosphorous acid (salt) is not particularly limited,

but it is preferable that the concentration be between 20 % by weight and the saturation concentration, inclusive.

[0033] To start the aqueous polymerization, a radical polymerization initiator (e.g., potassium persulfate, persulfate, ammonium persulfate, sodium peroxide, hydrogen t-butylhydroperoxide, 2,2'-azobis(2-amizinopropane)dihydrochloride) be utilized, for example. Alternatively, active energy rays (e.g., ultraviolet rays, electron rays) may be utilized. Among the examples listed above, it is especially preferable to use persulfate such as potassium persulfate, ammonium persulfate, sodium persulfate and the like. Further, in the case where an oxidizing radical polymerization initiator is used, redox polymerization may be performed by using a combination of reductants (e.g., sodium sulfite, sodium hydrogen sulfite, iron sulfate, L-ascorbic acid). It is preferable that the polymerization initiator content be in the range of from 0.001 mol% to 2 mol%, or more preferably in the range of from 0.01 mol% to 0.5 mol%.

[0034] A hydrophilic polymer (e.g., starch, cellulose, polyvinyl alcohol, polyethyleneglycol, polyacrylic acid (salts)-based cross-linking agent) may be added during the aqueous polymerization. Further, the aqueous polymerization may be performed in the presence of fabric material or an inorganic substance so as to generate a

water-absorbing complex.

The hydrate gel polymer produced by the [0035] aqueous polymerization can be used as a water-absorbing resin precursor as the way it is. However, if the amount of solid content is little, it is preferable that the hydrate gel polymer be dried further. A method of drying the hydrate not particularly limited, polymer is publicly-known drying method can be employed. Examples of the publicly-known drying method include: heated-air drying; microwave ultraviolet-ray drying; azeotropic dehydration drum-dryer drying; hydrophobic organic solvent; and the like. It is preferable that the polymer be dried such that the dried polymer, that is, the water-absorbing resin precursor consequently contains the solid parts of 60% by weight or greater, or more preferably 90% by weight or greater. The conditions for drying, therefore, should be arranged such that the solid parts of the water-absorbing resin precursor falls into the above range.

[0036] The water-absorbing resin precursor produced by the aqueous polymerization or the water-absorbing resin precursor that is produced by the aqueous polymerization and then is dried may be pulverized or integrated so as to adjust its particle size. The average particle diameter of the water-absorbing resin precursor is not particularly limited, but it is preferable that the

average particle diameter be in the range of from 10 µm to 2000 µm, or more preferably in the range of from 100 µm to 1000 µm. It is further preferable that the average particle diameter be in the range of from 300 µm to 600 µm. Further, it is preferable that the particle size distribution of the water-absorbing resin precursor be narrow. By adjusting the particle size of the water-absorbing resin precursor to fall into the above range, the absorbency can be improved. Note that water-absorbing resin precursor may be in various shapes including spherical shape, ramentum shape, irregular and pulverized shape, and granular shape.

The water-absorbing resin precursor produced [0037] by the methods described above has some degree of absorbency under no pressure, absorbency under high pressure, and urine-resistibility. However, none of the absorbency under no pressure, the absorbency under high pressure, and the urine-resistibility is in the preferable ranges according to the present invention. Therefore, in order to produce a water-absorbing resin that exhibits (i) high absorbency under no pressure, (ii) high absorbency under high pressure, and (iii) excellent urine-resistibility, increase, by using a surface necessary to cross-linking agent, the cross-linking density in the vicinity of the surface of the water-absorbing resin precursor so that the cross-linking density of the surface

becomes greater than the internal cross-linking density. In other words, the water-absorbing resin of the present invention is produced by mixing (i) the water-absorbing resin precursor produced by the aqueous polymerization described above and (ii) a surface cross-linking agent that is reactive with the carboxyl group contained in the water-absorbing resin precursor, and thereafter heating the mixture.

Examples of the surface cross-linking agent [8800] include: polyhydroxy alcohols such as ethyleneglycol, sorbitol, propyleneglycol, glycerin, pentaerythritol, diethyleneglycol, triethyleneglycol, tetraethyleneglycol, dipropyleneglycol, tripropyleneglycol, 1,3-butanediol, 2,4-pentanediol, 1,5-pentanediol, 1.4-butanediol, 1,6-hexanediol, 2,5-hexanediol, trimethylolpropane, and multivalent epoxy compounds like; ethyleneglycoldiglycidylether,

polyethyleneglycoldiglycidylether,

diglycerolpolyglycidylether, polyglycerolpolyglycidylether, propyleneglycoldiglycidylether,

polypropyleneglycoldiglycidylether, and the like; multivalent amines such as diethanolamine, triethanolamine, ethylenediamine, diethylenetriamine, triethylenetetramine, and the like;

multivalent isocyanate compounds such as 2,4-tolylenediisocyanate, hexamethylenediisocyanate, and

(1,3-dioxolan-2-one), carbonate ethylene the (4-methyl-1,3-dioxolan-2-one), propylene carbonate epichlorohydrin, 4,5-dimethyl-1,3-dioxolan-2-one, epibromohydrin, and the like. The surface cross-linking agent, however, is not limited to the compounds listed above. The polyhydroxy alcohols or multivalent epoxy compounds among the compounds listed above are especially preferable because any of them can improve the absorbency of the water-absorbing resin. These surface cross-linking agents may be used solely or in combination. It is preferable that the amount of the surface cross-linking agent to be used be in the range of from 0.001 parts by weight to 5 parts by weight with respect to the solid parts of the weight of 100 by parts water-absorbing resin precursor, or more preferably in the range of from 0.01 parts by weight to 2 parts by weight, although the preferable amount depends upon which compound or which combination of compounds is used. By using the surface cross-linking agent listed above, the cross-linking density in the vicinity of the surface of the water-absorbing resin precursor (i.e., water-absorbing resin) can be greater than the internal cross-linking density. It is not preferable to use more than 5 parts by weight of surface cross-linking agent because (i) it is not economical and (ii) this amount is excess for forming an optimum cross-linking structure in the water-absorbing

resin. Further, it is also not preferable to use less than 0.001 parts by weight of surface cross-linking agent because, in this case, it is difficult to upgrade the properties, such as the urine-resistibility or the absorbency under high pressure, of the water-absorbing resin.

[0040] In mixing the water-absorbing resin precursor and the surface cross-linking agent, it is preferable to use water as a solvent. It is preferable that the amount of water to be used be greater than 0 and equal to or less than 20 parts by weight with respect to 100 parts by weight of the solid parts of the water-absorbing resin precursor, or more preferably in the range of from 0.5 parts by weight to 10 parts by weight, although the preferable amount depends upon, for example, the type or the particle diameter of the water-absorbing resin precursor.

Further, if necessary, a hydrophilic organic [0041] solvent when may be added as the surface water-absorbing resin precursor and cross-linking agent mixed. Examples of the are hydrophilic organic solvent include: lower alcohols such methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, t-butyl alcohol, and the like; ketones such as acetone and the like; ethers such as dioxane, tetrahydrofuran, and the

like; amides such as N,N-dimethylformamide and the like; sulfoxides such as dimethylsulfoxide and the like; and the like. An amount of the hydrophilic organic solvent to be added is preferably not more than 20 parts by weight, and more preferably in the range of from 0.1 parts by weight to 10 parts by weight, with respect to 100 parts by weight of a solid parts of the water-absorbing resin precursor, although the amount of water to be added depends on the particle diameter, and the like of the water-absorbing resin precursor.

The surface cross-linking agent may be added [0042] to the water-absorbing resin precursor, for example, when the water-absorbing resin precursor has been dispersed in the hydrophilic organic solvent. The method of mixing them is not particularly limited. Among a variety of mixing methods, it is preferable to employ a method in which (i) surface cross-linking agent is dissolved, necessary, in water and/or hydrophilic organic solvent, and (ii) this is sprayed or dropped directly onto the water-absorbing resin precursor. Further, in the case used mixing, for where water is in the example water-insoluble micro particle powder or a surfactant may be added.

[0043] In order to mix the water-absorbing resin precursor and the surface cross-linking agent uniformly and assuredly, it is preferable that a mixing apparatus

having a strong mixing power be used in order to mix the water-absorbing resin precursor and the surface cross-linking agent. Examples of the mixing apparatus include: a circular-tube type mixing apparatus, a double-wall circular cone type mixing apparatus, a V-shape type mixing apparatus, a ribbon type mixing apparatus, a screw type mixing apparatus, a fluidized furnace rotary desk type mixing apparatus, an air-flow mixing apparatus, a two-armed kneader, an internal mixing apparatus, a pulverizing type kneader, a rotary mixing apparatus, and a screw type extruder.

The water-absorbing resin precursor and the [0044] surface cross-linking agent are mixed and then treated with heat. Thereafter, a cross-link is formed in the vicinity of the surface of the water-absorbing resin precursor. It is preferable that the temperature during the heat treatment be in the range of from 160 °C to 250 °C, although the which depends preferable range upon cross-linking agent is used. In the case where the heat treatment is performed at a temperature lower than 160 °C, the cross-linking structure is not formed uniformly, and water-absorbing resin having excellent therefore a properties (e.g., absorbency under high pressure) cannot be produced. Thus, this case is not preferable. Further, in the case where the heat treatment is performed at a temperature higher than 250 C°, the water-absorbing resin

precursor is deteriorated. This degrades the properties and the urine-resistibility of the water-absorbing resin. Thus, this case is not preferable, either.

[0045] To perform the heat treatment described above, an ordinarily-used dryer or a heating furnace may be used. For example, a trench type mixing dryer, a rotary type dryer, a desk type dryer, a fluidized bed type dryer, an air-flow type dryer, or an infrared dryer may be used.

produced by the above methods, the water-absorbing resin has (i) 36 g/g or greater absorbency under pressure with respect no physiological saline, (ii) 24 g/g or greater under respect absorbency high pressure with physiological saline, and (iii) 1 mm/min or less of flow rate at a time when 16 hours have passed since the artificial urine was absorbed. Therefore, the water-absorbing resin of the present invention is suitable not only for paper diapers for babies and sanitary napkins, but also for sanitary material (e.g., diapers for adults) that is to be heavily loaded while being used, which sanitary material has been increasingly demanded.

[0047] It is not certain what causes the water-absorbing resin of the present invention to exhibit (i) significantly excellent urine-resistibility and (ii) high absorbency under both no pressure and high pressure. It is considered that a synergy of the following two factors

contributes thereto. The first factor is that the monomer is polymerized by the aqueous polymerization performed under the presence of the internal cross-linking agent and the phosphorous acid (salt) so that a network having an optimum inter-crosslink molecular weight is formed. The second factor is that the surface of such water-absorbing resin precursor is treated with a particular surface cross-linking agent so that the cross-linking densities in the vicinity of the surface of the water-absorbing resin can be graded.

[0048]

[Examples] The following describes the present invention more specifically, with reference to Examples and Comparative Examples. The present invention, however, is not limited to the description below. The properties of the water-absorbing resin were measured by the methods described later. Further, the word "parts" in the following Examples and Comparative Examples indicates "parts by weight".

[0049] (a) Absorbency under no pressure

First, 0.2 g of water-absorbing resin was evenly put into a tea-bag type pouch (60 mm x 60 mm) made of non-woven fabric, and was soaked in sodium chloride aqueous solution (physiological saline) of 0.9% by weight. When 60 minutes passed, the tea-bag type sac was taken out therefrom and dewatered using a centrifugal separator

with a centrifugal force (250 G) for three minutes. Thereafter, weight $W_1(g)$ of the tea-bag type pouch was measured. Further, the same process was carried out without using the water-absorbing resin. Thereafter, weight $W_0(g)$ of the tea-bag type pouch was measured. Then, with weights W_0 and W_1 , the absorbency (g/g) under no pressure was calculated according to the following equation:

Absorbency (g/g) under no pressure

= $(W_1(g)-W_0(g))/amount(g)$ of water-absorbing resin - 1.

[0050]

(b) Absorbency under high pressure

First of all, the following briefly describes a measurement apparatus used for measuring the absorbency under high pressure, with reference to Figure 1.

[0051] As illustrated in Figure 1, the measurement apparatus is constituted of: a balance 1; a container 2 that is placed on the balance 1 and has a predetermined capacity; an external air inlet pipe 3; a conduit pipe 4; a glass filter 6; and a measurement section 5 that is placed on the glass filter 6. The container 2 has an aperture 2a on the top thereof and an aperture 2b on the side face thereof. The external air inlet pipe 3 is inserted into the aperture 2a, and the conduit pipe 4 is mounted in the

aperture 2b. Further, in the container 2, a predetermined amount of physiological saline 12 is stored. A lower end of the external air inlet pipe 3 is soaked in the physiological saline 12. The external air inlet pipe 3 is provided to maintain the pressure in the container 2 at approximately a same level as that in the atmosphere. The glass filter 6 has a diameter of 70 mm. The container 2 and the glass filter 6 are connected to each other by the conduit pipe 4 made of silicone resin. Further, the position and the height of the glass filter 6 is fixed with respect to the container 2.

Further, the measurement section 5 is provided [0052] with: a filter paper 7; a supporting cylinder 9 with an inner diameter of 60 mm; a wire net 10 adhered to a bottom part of the supporting cylinder 9; and a weight 11. In the measurement section 5, the filter paper 7 and the supporting cylinder 9 (in other words, the wire net 10) are placed on the glass filter 6 in the order as listed. Furthermore, the weight 11 is placed on top of the wire net 10, that is, inside of the supporting cylinder 9. The wire net 10 is made of stainless-steel and has 400 meshes (the size of each mesh is 38 µm). Further, the top surface of the wire net 10 is placed on the same level as the height of the lower end face 3a of the external air inlet pipe 3. In other words, the height of the face of the wire net 10, which face is in contact with the water-absorbing

resin 15, is the same as that of the lower end face 3a of the external air inlet pipe 3. As such, a predetermined amount of the water-absorbing resin 15 is evenly dispersed on the wire net 10. The weight of the weight 11 is 1413 g. This makes it possible to evenly apply a load of 50.0 g/cm² with respect to the wire net 10 and therefore to the water-absorbing resin 15.

[0053] With the measurement apparatus structured as described above, the absorbency under high pressure was measured. The following describes the measurement method.

First all, predetermined preparatory [0054] operations were performed, which preparatory operations include, for example, pouring a predetermined amount of physiological saline 12 into the container 2, and inserting the external air inlet pipe 3 into the container 2. Then, the filter paper 7 was placed on the glass filter 6. Further, concurrently with placing the filter paper 7 on the glass filter 6, (i) 0.9 g of water-absorbing resin was evenly dispersed inside of the supporting cylinder 9, that is, on the wire net 10, and (ii) the weight 11 was placed on top Thereafter, the of the water-absorbing resin 15. supporting cylinder 9 in which the wire net 10, the water-absorbing resin 15, and the weight 11 had been placed on top of the filter paper 7 were placed such that the center of the supporting cylinder 9 coincided with the center of the glass filter 6.

Weight W₂(g) of the physiological saline 12 that was absorbed by the water-absorbing resin 15 in 60 minutes since the supporting cylinder 9 had been placed on top of the filter paper 7 was calculated on the basis of the values measured by the balance 1. Furthermore, the operations were performed without using the water-absorbing resin 15. The blank weight, that is, the weight of the physiological saline 12 absorbed by a component other than the water-absorbing resin 15 (e.g., filter paper 7) was calculated on the basis of the values measured by the balance 1. The blank value will be referred to as blank value W3(g). Then, weight W2(g) was adjusted by using blank value W3(g) so as to calculate weight W₄(g) of the physiological saline that was actually absorbed by the water-absorbing resin in 60 minutes since the beginning of the absorption. Weight W4(g) was calculated according to the following formula:

$$W_4(g) = W_2(g) - W_3(g)$$
.

By using weight $W_4(g)$ and the weight (0.9 g) of the water-absorbing resin, the absorbency (g/g) under high pressure was calculated according to the following formula:

absorbency (g/g) under high pressure

= W₄(g)/ weight (g) of water-absorbing resin.

(c) Flow rate after artificial urine was absorbed [0056] First of all, artificial urine was produced. Specifically, 95 g of urea, 40 g of sodium chloride, 5 g of magnesium sulfate, and 4855 g of ion exchanged water were mixed, and then L-ascorbic acid was added at 0.005% by weight. Thereafter, 2 g of water-absorbing resin was placed into a 120 ml-container (inner diameter of 54 mm) having a lid and made of polypropylene. The artificial urine was added to let the water-absorbing resin absorb the artificial urine. As a result, a hydrate gel made of the water-absorbing resin swelled for 25 times larger was produced. The hydrate gel was left in the atmosphere where temperature was 37 °C and the relative humidity was 90%. Then, when (i) 16 hours passed and (ii) 20 hours passed, the container was leaned 90° to measure the distance the hydrate gel on the lower part of the container moved in one minute. Finally, on the basis of the distance, the flow rate (mm/min) at a time when the artificial urine had been absorbed was calculated.

[0057] (d) Examination of urine-resistibility

In the same manner as the measurement of the flow rate
at the time after the artificial urine was absorbed, the
water-absorbing resin having absorbed the artificial urine,

or hydrate gel, was left, and after (i) 16 hours passed and (ii) 20 hours passed, the condition of the hydrate gel was visually observed. If the hydrate gel had not been destroyed, then the condition was evaluated as "good". On the other hand, if the hydrate gel had been destroyed, then the condition was evaluated as "poor".

In the present Example, as a 100581 [Example 1] monomer mainly containing acrylic acid and the alkali metal salt thereof, a partially-neutralized sodium acrylic acid (neutralization ratio: 75 mol%) was used. In other words, a mixture (the mixture will be referred to as an acrylic monomer hereinafter) containing the acrylic acid and the sodium acrylic acid at a molar ratio of 1:3 was used. With 5367 g of aqueous solution containing 33% of the partially-neutralized sodium acrylic acid, (i) 5.74 g of polyethyleneglycoldiacrylate (PEGDA) (0.06 mol% with respect to acrylic monomer), acting as a cross-linking and 10.6 of sodium hydrogen agent. phosphite 2.5 hydrate (0.6% by weight with respect to acrylic monomer), acting as phosphorous acid (salt), were dissolved. As a result, a reaction liquid was produced.

[0059] Then, the reaction liquid was supplied into a reactor vessel which was constituted of a lid and a two-armed kneader (content volume of 10 liters) that was made of stainless-steel, was jacketed, and is provided with two sigma blades. While the reaction liquid was

maintained at 26°C, the inside of the system was replaced with nitrogen gas. Thereafter, the reaction liquid was stirred with a blade of the kneader, (i) 12 g of aqueous solution containing 20 % of sodium persulfate and (ii) 10 g of aqueous solution containing 1 % of L-ascorbic acid were added in order to start the polymerization. After the polymerization was performed for 60 minutes, fragmented hydrate gel polymer was produced and taken out therefrom.

[0060] The hydrate gel polymer was spread on the wire net and dried with hot air at 160° C for 60 minutes. The hydrate polymer thus dried was pulverized by a vibrating mill and classified. As a result, a water-absorbing resin precursor whose color was white and particle diameter was 75 μ m to 850 μ m was produced. The water-absorbing resin precursor had 51 g/g of absorbency under no pressure.

[0061] To 100 parts of the water-absorbing resin precursor, (i) a surface cross-linking agent (0.05 parts of ethyleneglycoldiglycidylether and 0.5 parts of glycerin) and (ii) water solution composed of (a) 3 parts of water and (b) 0.75 parts of isopropyl alcohol were mixed. The mixture was treated with heat at 200°C for 50 minutes. As a result, a water-absorbing resin was produced. With regard to the water-absorbing resin having been produced, (i) the absorbency under no pressure, (ii) the absorbency

under high pressure, and (iii) the gel flow rate (the gel flow rate will be referred to as the property hereinafter) of the water-absorbing resin were measured. These values (the values will be simply referred to as results hereinafter) are shown in Table 1.

[Example 2] The same reactions as in Example [0062] 1 were performed under the same conditions therein, except that 10.6 g of disodium phosphite (0.6% by weight with respect to acrylic monomer), acting as phosphite, was 10.6 g of sodium hydrogen place ofused phosphite 2.5 hydrate in Example 1. As a result, water-absorbing resin precursor was produced. The absorbency of the water-absorbing resin precursor under no pressure was 48g/g. Further, the water-absorbing resin precursor was treated with heat under the same except that Example 1, in conditions as water-absorbing resin was heated for 45 minutes instead of 50 minutes. As a result, a water-absorbing resin was produced. The properties of the water-absorbing resin were measured. The results of the measurement are shown in Table 1.

reactions and The [Example 3] same [0063] operations as in Example 1 were performed, except that 8.86 g of dipotassium phosphite (0.5% by weight with respect to acrylic monomer), acting as phosphite, was sodium 10.6 of hydrogen g used in place of

phosphite 2.5 hydrate in Example 1. As a result, a water-absorbing resin precursor was produced. The absorbency of the water-absorbing resin precursor under no pressure was 50 g/g. Further, the water-absorbing resin precursor was treated with heat under the same conditions as in Example 1 so as to produce the water-absorbing resin. The properties of the water-absorbing resin were measured. The results of the measurement are shown in Table 1.

[Comparative Example 1] The same reactions [0064] and operations as in Example 1 were performed, except of polyethyleneglycoldiacrylate amount the (PEGDA) was changed to 2.87 g (0.03 mol% with respect to acrylic monomer) from 5.74 g and (ii) sodium hydrogen phosphite. 2.5 hydrate was not used. As a result, water-absorbing resin precursor was produced. The absorbency of water-absorbing resin precursor under no pressure was 52 g/g. Then, the water-absorbing resin treated with heat under the same precursor was conditions as in Example 1. As a result, a comparative water-absorbing resin was produced. The properties of the comparative water-absorbing resin were measured. The results of the measurement are shown in Table 1. Note that "the flow rate is more than measurement range" indicates that the hydrate gel was flowed out of the container immediately after the container was leaned, and therefore the flow rate could not be measured.

[Comparative Example 2] The same reactions [0065] and operations as in Example 1 were performed, except that 0.89 g of sodium hypophosphite 1hydrate (0.05% by weight with respect to acrylic monomer) was used in place of 10.6 g of sodium hydrogen phosphite 2.5 hydrate in Example 1. As a result, a water-absorbing resin precursor was produced. The absorbency of water-absorbing resin precursor under no pressure was 52 g/g. Further, the water-absorbing resin precursor was treated with heat under the same conditions as in Example 1, except that the water-absorbing resin precursor was heated for 65 minutes instead of 50 minutes. As a result, a comparative water-absorbing resin was produced. Results of the properties of the comparative the measurement of water-absorbing resin that was produced are also shown in Table 1.

[0066] [Comparative Example 3] In a flask provided with a nitrogen gas inlet tube, 121.4 g of aqueous solution containing 45% by weight of partially-neutralized sodium acrylic acid (neutralization ration: 70 mol%) were supplied. Then, (i) 0.0315 g of N,N-methylenebisacrylamide (0.032 mol% with respect to partially-neutralized sodium acrylic acid), acting as an internal cross-linking agent, and (ii) 0.598 g of disodium phosphite-5hydrate (1.09% with respect to acrylic monomer), acting as phosphorous acid

(salt), were dissolved into the aqueous solution. Further, 0.56 g of hydrogen peroxide 35% solution, acting as polymerization initiator, was added to the aqueous solution. Thereby, a reaction liquid was produced. Then, the inside of the flask was replaced with nitrogen gas so that the reaction liquid was deaerated.

Further, the dispersion liquid was produced by 100671 of cyclohexane and 0.9 g placing sorbitanmonostearate in a 500 ml four-necked flask having four apertures, which flask was provided with stirrer, a reflux condenser, a thermometer, and a nitrogen gas inlet tube. The inside of the system was replaced with nitrogen gas. Then, while the temperature of the reaction liquid was maintained in the range of from 55°C to 70°C, a reverse-phase suspension polymerization was performed. The polymerization was finished 60 minutes after the polymerization had started, and thereafter azeotropy dehydration was performed. As a result, a precipitate was generated. The precipitate was filtered to produce a water-absorbing resin precursor.

[0068] Then, 100 parts of the water-absorbing resin precursor that had been produced was mixed with 80 parts of cyclohexane, 0.2 parts of γ-glycidoxypropyltrimethoxysilane, and 0.5 parts of di-n-butyl tin dilaurylate. The mixture was treated with heat at 60°C for 30 minutes, and thereafter at 100°C for

30 minutes. Then, the mixture was dried under reduced pressure. As a result, a comparative water-absorbing resin was produced. The properties of the comparative water-absorbing resin were measured. The results of the measurement are shown in Table 1.

[0069]

[Table 1]

·	Absorben	Absorben	16 hou	ırs after	20 hou	rs after
			artificial	urine was	artificial	urine was
	cy under	cy under	abs	orbed	abso	orbed
	no pressure	high pressure	Visual	flow rate	Visual	flow rate
	(g/g)	(g/g)	observa	(mm/min)	observa	(mm/min)
	(6/6/	(8/8/	tion	(,,	tion	
EXAMPLE 1	41	26	GOOD	o	GOOD	0
EXAMPLE						
2	39	26	GOOD	0	GOOD	0.
			·			
EXAMPLE	40	28	GOOD	0	GOOD	0
3		-				
COMPARA						More than
TIVE	40	26	BAD	3	BAD	measurem
EXAMPLE		-			, *	ent range
. 1						
COMPARA						
TIVE	41	23	BAD	0-1	BAD	. 1
EXAMPLE	'-				1	
2						
COMPARA				More than		More than
TIVE	69	5.6	BAD	measureme	BAD	measurem
EXAMPLE	9	3.0	BVD		JAD .	ent range
3		· .		nt range		chitange

[0070] As it is apparent from the results of Examples 1 to 3 and the results of Comparative Examples 1 to 3, in comparison with the comparative water-absorbing resins,

the water-absorbing resin of the present Examples is excellent in (i) the absorbency under no pressure, (ii) the absorbency under high pressure, and (iii) urine-resistibility.

[0071]

[Effects of the invention] With the above structure, the water-absorbing resin has (i) 36 g/g or greater of absorbency under no pressure with respect to physiological saline, 24 g/g or greater of absorbency under high pressure with respect to physiological saline, and (iii) 1 mm/min or less of flow rate at the time when 16 hours have passed since the artificial urine was absorbed. Thus, the water-absorbing resin is excellent in (i) the absorbency under no pressure, (ii) the absorbency under high pressure, and (iii) the urine-resistibility.

[0072] Accordingly, the water-absorbing resin of the present invention is suitable for paper diapers for babies or sanitary napkins. Furthermore, the water-absorbing resin is also suitable for sanitary materials (e.g., diapers for adults) that are to be heavily loaded while being used, which sanitary material has been increasingly demanded.

[0073] Therefore, in the above method, aqueous polymerization is performed, in the presence of internal cross-linking agent and phosphorous acid and/or its salt, using a hydrophilic unsaturated monomer containing a particular content so as to produce a water-absorbing

resin precursor. Then, a particular surface cross-linking agent is added to the water-absorbing resin precursor, and the mixture is treated with heat. As a result, a water-absorbing resin having the excellent properties described above is produced. Therefore, the above method is suitable for producing the water-absorbing resin.

[Brief description of drawings]

[Figure 1] A cross sectional diagram schematically illustrating a measurement apparatus used for measuring an absorbency under high pressure, which absorbency is one of the properties of the water-absorbing resin of the present invention.

[Explanations of letters or numerals]

- 1 balance
- 2 container
- 3 external air inlet pipe
- 4 conduit pipe
- 5 measurement section.
- 6 glass filter
- 7 filter paper
- 9 supporting cylinder
- 10 wire net
- 11 weight
- 12 physiological saline
- 15 water-absorbing resin

Amendment filed in Japanese Patent Application No. 286263/1995 (Tokuganhei 7-286263) (Publication No. 124710/1997 (Tokukaihei 9-124710))

A. Relevance of the Above-identified Document

The following is a partial English translation of exemplary portions of non-English language information that may be relevant to the issue of patentability of the claims of the present application.

B. <u>Translation of the Relevant Passages of the Document</u> [Claims] [Claim 1]

A water-absorbing resin produced by (i) performing, in the presence of internal cross-linking agent, aqueous polymerization using a hydrophilic unsaturated monomer so as to produce a water-absorbing resin precursor, the hydrophilic unsaturated monomer mainly containing acrylic acid and/or its alkali metal salt and (ii) adding, to the water-absorbing resin precursor, a surface cross-linking agent that is reactive with a carboxyl group contained in the water-absorbing resin precursor, and treating the mixture with heat, wherein:

the water-absorbing resin has an absorbency of 36 g/g under no pressure where the absorbency under no pressure is measured after soaking the water-absorbing resin in a physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes, and then centrifuging

the water-absorbing resin for 3 minutes by a centrifugal separator at 250 G (250 x 9.81 m/S²);

the water-absorbing resin has an absorbency of 24 g/g or greater under high pressure where the absorbency under high pressure is measured after the water-absorbing resin absorbs the physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes while being applied with a load of 50.0 g/cm² (4.90 kPa); and

a hydrogel of the water-absorbing resin has a flow rate of 1 mm/min or below where the flow rate is measured after the hydrogel is left for 16 hours in an atmosphere with a temperature of 37°C and a relative humidity of 90%, the hydrogel being the water-absorbing resin that has absorbed artificial urine containing 95 g of urea, 40 g of sodium chloride, 5 g of magnesium sulfate, 5 g of calcium chloride, 4855 g of ion-exchanged water, and 0.005wt% of L-ascorbic acid (amount of contents) and consequently has swelled for 25 times larger.

[Claim 2]

A production method of a water-absorbing resin, comprising the steps of (i) performing, in the presence of internal cross-linking agent, aqueous polymerization using a hydrophilic unsaturated monomer so as to produce water-absorbing resin precursor, the hydrophilic

unsaturated monomer mainly containing acrylic acid and/or its alkali metal salt, and (ii) adding, to the water-absorbing resin precursor, a surface cross-linking agent that is reactive with a carboxyl group contained in the water-absorbing resin precursor, and treating the mixture with heat, the method further comprising the step of:

performing, in the presence of phosphorous acid and/or its salt, aqueous polymerization using the hydrophilic unsaturated monomer.

[Claim 3]

The production method as set forth in Claim 2, wherein the internal cross-linking agent is used within the range of from 0.02 mol% to 3 mol% with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

[Claim 4]

The production method as set forth in one of Claims 2 and 3, wherein the phosphorous acid and/or its salt is used within the range of from 0.01 % to 5 % by weight with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

[Claim 5]

The production method as set forth in any one of Claims 2, 3 and 4, further comprising the step of

performing aqueous polymerization using persulfate.

[Claim 6]

The production method as set forth in any one of Claims 2 to 5, wherein:

the water-absorbing resin produced by the method has an absorbency of 36 g/g or greater under no pressure where the absorbency under no pressure is measured after soaking the water-absorbing resin in physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes and then centrifuging the water-absorbing resin for 3 minutes by a centrifugal separator at 250 G (250 x 9.81 m/S²);

一大変のは本語のはいないない

the water-abosrbing resin produced by the method has an absorbency of 24 g/g or greater under high pressure where the absorbency under high pressure is measured after the water-absorbing resin absorbs the physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes while being applied with a load of 50.0 g/cm² (4.90 kPa); and

a hydrogel of the water-absorbing resin produced by the method has a flow rate of 1 mm/min or below where the flow rate is measured after the hydrogel is left for 16 hours in an atmosphere with a temperature of 37°C and a relative humidity of 90%, the hydrogel being the water-absorbing resin that has absorbed artificial urine

containing 95 g of urea, 40 g of sodium chloride, 5 g of magnesium sulfate, 5 g of calcium chloride, 4855 g of ion-exchanged water, and 0.005wt% of L-ascorbic acid (amount of contents) and consequently has swelled for 25 times larger.

[Claim 7]

A sanitary material using the water-absorbing resin set forth in Claim 1.

In order to solve the above problems, production method of a water-absorbing resin of the present invention, which method includes the steps of (i) performing, in the presence of internal cross-linking agent, aqueous polymerization using a hydrophilic unsaturated monomer so as to produce a water-absorbing resin precursor, the hydrophilic unsaturated monomer mainly containing acrylic acid and/or its alkali metal salt and (ii) adding, to the water-absorbing resin precursor, a surface cross-linking agent that is reactive with a carboxyl group contained in the water-absorbing resin precursor, and treating the mixture with heat, is adapted so that the method further includes the step of performing, in the presence of phosphorous acid and/or its salt, aqueous polymerization using the hydrophilic unsaturated monomer.

[0013] In order to solve the above problems, the production method as set forth in Claim 3 is adapted so that the internal cross-linking agent is used within the range of from 0.02 mol% to 3 mol% with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

[0014] In order to solve the above problems, the production method as set forth in Claim 4 is adapted so that the phosphorous acid and/or its salt is used within the range of from 0.01wt% to 5wt% with respect to the hydrophilic unsaturated monomer.

In order to solve the above problems, the [0015] production method as set forth in Claim 5 is adapted so that the method further includes the step of performing aqueous polymerization using persulfate. Further, in order to solve the above problems, the production method as set forth in Claim 6 is adapted so that: the water-absorbing resin produced by the method has an absorbency of 36 g/g or greater under no pressure where the absorbency under no pressure is measured after soaking the water-absorbing resin in physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes and then centrifuging the water-absorbing resin for 3 minutes by a centrifugal separator at 250 G (250 x 9.81 m/S²); the water-abosrbing resin produced by the method has an absorbency of 24 g/g or greater under high pressure where the absorbency under high pressure is measured after the water-absorbing resin absorbs the physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes while being applied with a load of 50.0 g/cm² (4.90 kPa); and a hydrogel of the water-absorbing resin produced by the method has a flow rate of 1 mm/min or below where the flow rate is measured after the hydrogel is left for 16 hours in an atmosphere with a temperature of 37°C and a relative humidity of 90%, the hydrogel being the water-absorbing resin that has absorbed artificial urine containing 95 g of urea, 40 g of sodium chloride, 5 g of magnesium sulfate, 5 g of calcium chloride, 4855 g of ion-exchanged water, and 0.005wt% of L-ascorbic acid (amount of contents) and consequently has swelled for 25 times larger.

the present invention is adapted so that a water-absorbing resin produced by (i) performing, in the presence of internal cross-linking agent, aqueous polymerization using a hydrophilic unsaturated monomer so as to produce a water-absorbing resin precursor, the hydrophilic unsaturated monomer mainly containing acrylic acid and/or its alkali metal salt and (ii) adding, to the water-absorbing resin precursor, a surface cross-linking agent that is reactive with a carboxyl group contained in the water-absorbing resin precursor, and treating the mixture with heat, is adapted so that: the

water-absorbing resin has an absorbency of 36 g/g or greater under no pressure where the absorbency under no pressure is measured after soaking the water-absorbing resin in physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes and then centrifuging the water-absorbing resin for 3 minutes by a centrifugal separator at 250 G (250 x 9.81 m/S²); the water-absorbing resin has an absorbency of 24 g/g or greater under high pressure where the absorbency under high pressure is measured after the water-absorbing resin absorbs the physiological saline (0.9wt% of sodium chloride aqueous solution) for 60 minutes while being applied with a load of 50.0 g/cm² (4.90 kPa); and a hydrogel of the water-absorbing resin has a flow rate of 1 mm/min or below where the flow rate is measured after the hydrogel is left for 16 hours in an atmosphere with a temperature of 37°C and a relative humidity of 90%, the hydrogel being the water-absorbing resin that has absorbed artificial urine containing 95 g of urea, 40 g of sodium chloride, 5 g of magnesium sulfate, 5 g of calcium chloride, 4855 g of ion-exchanged water, and 0.005wt% of L-ascorbic acid (amount of contents) and consequently has swelled for 25 times larger.

Þ 噩 各等分 概

ි

E

特開平9-124710

(11)特許出願公園番号

(43)公開日 平成9年(1997)5月13日

•	307A	13/18	A61F		MLN	20/06	
	MLN	20/06			MFR	6/00	C0.8 F
	MFR	6/00				15/60	A 6 1 L
	MAX	2/10	COBF		MAX	2/10	C08F
技術表示簡用			FI	疗内蓝理番号	概则印中		I)Int.CI.

9

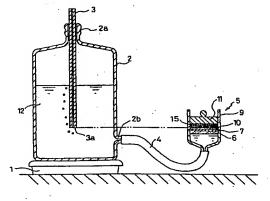
特価語式 未選択 請求返の数5 〇丁 (全10頁)

Tarina de			
(74)代理人 弁理士 原 装三	(74)代理人		
1 株式会社日本触媒内			
八墳県施路市親干区與次字西約992番地の			
1 長砂 欣也	(72) 発明者	,	
1 株式会社日本触媒内			
兵庫県施路市網干区與政学西沖992番地の			
大拉 一種	(72)発明者	٠.	
1 株式会社日本触媒内			
兵庫県施路市網干区與英字西沖992番地の			
(72)発明者 柳瀬 透	(72) 発明者		
大阪府大阪市中央区高路橋4丁目1番1号		平成7年(1995)11月2日	(22)出 期日
株式会社日本財媒	9		
(71)出題人 000004628	(71) 田間人	特類平7-286263	(21)田屋弟中

(54) [短明の名称] 吸水性樹脂およびその製造方法

収倍率の両方に優れ、しかも耐尿性に優れた吸水性樹脂 6よびその製造方法を提供する。 【課題】 無加圧下での吸収倍率および高加圧下での吸

吸水性制脂前駆体を得た後、酸吸水性樹脂前駆体が有す 配商加圧下吸収倍率は、天秤1と、容器2と、外気吸入 塩木の採加圧下吸収倍率が 36g/q以上、生理食塩水の高 熟処理することにより得られる。吸水性樹脂は、生理食 るカルボキシル掛と反応可能な表面架構剤を混合して加 内部架協利および亜燐酸塩の存在下で水溶液壁合きせて 助速度が16時間経過時において 1 mm/min以下である。上 加圧下吸収倍率が 240/4以上、かつ、人工尿吸収後の流 とからなる例定装置を用いて測定される。 パイプ3と、導管4と、ガラスフィルタ8と、測定部5 **"クリル散ナトリウムからなる親水性不飽和単量体を** 解決手段) 吸水性樹脂は、例えばアクリル酸および



【特許請求の信囲】

裕液重合させて吸水性樹脂前駆体を得た後、駭吸水性的 対、もよび、単純限もよび/またはその毎の存在下で水 萬塩を主成分とする親水性不飽和単量体を、内部架橋 **利を混合して加熱処理することを特徴とする吸水性樹脂** 脂前駆体が有するカルボキシル基と反応可能な表面架構 【謂求項1】アクリル酸および/またはそのアルカリ金

られている。

る請求項 1 記載の吸水性樹脂の製造方法。 けして0.02~3モル%の範囲内で用いることを特徴とす 請求項2)上記内部架橋剤を、親水性不飽和単量体に

Ħ

ることを特徴とする請求項 1 または2 記載の吸水性樹脂 生不飽利単量体に対して0.01~5 重置%の範囲内で用い [請求項3]上記亜燐酸および/またはその塩を、銀水

特徴とする請求項1、2または3配載の吸水性樹脂の製 造方法 請求項4]過硫酸塩を用いて水溶液重合させることを

下であることを特徴とする吸水性樹脂。 尿吸収後の流動速度が16時間経過時において 1 mm/min以 上、海加圧下吸収倍率が 24g/q以上であり、かつ、人工 【請求項5】生理食塩水の無加圧下吸収倍率が 364/4以

【発明の群描な説明】

[0001]

に使れ、特に衛生材料に好適な吸水性樹脂およびその製 その製造方法に関するものである。さらに詳しくは、無 造方法に関するものである。 加圧下および高加圧下の吸収能力に優れ、かつ、耐尿性 [発明の属する技術分野] 本発明は、吸水性樹脂および

[0002]

뻥

を除去する脱水剤等の工業分野、緑化等の農業・囲芸分 品等の衛生材料としての利用のみならず、体液吸収材等 野等、非常に多種多様な分野に利用されている。そし 土木・建築分野、鮮度保持材等の食品分野、溶剤から水 の医療分野、シーリング村(止水材)や桔蕗防止材等の 【従来の技術】近年、吸水性樹脂は、紙オムツや生理用 これらの用途に応じた吸水性樹脂が種々提案されて

る。そのため、近年ニースが高まってきている大人用の きない。そこで、無加圧下での吸収倍率を高く維持した に用いた場合には、充分な吸収性能を発揮することがで 紙オムツのように、使用時に高荷重がかかる吸水性物品 加圧下での吸収倍率は高いが、加圧下での吸収倍率に劣 に優れた樹脂が求められている。 まま、加圧下での吸収特性!特に商加圧下での吸収倍率 [0003] しかしながら、一般的な吸水性樹脂は、無

ゲルが経時的に劣化し、崩壊してしまうという特異な現 率を示すが、尿に対しては、尿を吸収して彫涸した後の 塩水に対しては、長時間にわたって安定的に高い吸収倍 【0004】また、一般の吸水性樹脂は、純水や生理食

|特開平9-124710

した後の影荷ゲルの耐久性を向上させることが強く求め 圧下において優れた吸収倍率を維持しながら、尿を吸収 等の吸水性物品に用いる場合には、無加圧下もよび高加 象を引き起こすことが知られている。従って、抵オムツ

コストが高くなるだけではなく、得られる吸水性倒脂の **ことが考えられる。しかしながら、上記方法では、製造** 尿性と称する)を向上させる方法としては、重合時の架 京加圧下での吸収倍率が大幅に低下する。 |例の量を増やして、吸水性樹脂の架構密度を高くする 【0005】吸水性樹脂の尿に対する耐久性(以下、耐

分である。しかも、得られる吸水性樹脂は、無加圧下や を用いた場合も、その耐尿性向上の効果や簡便性が不充 **報)等が用いられている。しかしながら、何れの添加欠** 60号公報)、確實含有選元剤(特問昭63-272349号公 還元性無機塩(特開昭63~118375号公報、米国特許 486 **素されている。上記添加剤としては、例えば、含酸素系** としては、吸水性樹脂に特定の添加剤を加える方法が描 3989号公報、米国特許 4972019号公報)、酸化防止剤 高加圧下における吸収倍率が低下する。 [0006] 吸水性樹脂の耐尿性を向上させる他の方法 (特開昭63-127754号公報)、 酸化剤(特開昭63-1530

溶性燐酸系化合物の存在下で重合を行う方法 (特開平 合を行う方法(特開平2-255804号公報、特開平3-179008 らに他の方法としては、特定の化合物を添加して重合を 存在下で重合を行う方法(特開平2-300210号公報)、水 号公報、欧州特許 0372981号公報)、次亜燐酸化合物の ば、特定量の連鎖移動剤と特定量の架構剤の存在下で重 行う方法が提案されている。上記方法としては、例え -97929号公银)等が知られている。 【0007】また、吸水性樹脂の耐尿性を向上させる。

ができないという問題点を有している。 は、吸水性樹脂の耐尿性を向上させることはできるもの **【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法** [8000] 福加圧下での吸収倍率が高い吸水性樹脂が得ること

足させる性能を備えることができないという問題点を有 の少なくとも何れか一つの性能が劣ってもり、全てを描 [0009]従って、上記従来の吸水性樹脂は、無加圧 下での吸収倍率、高加圧下での吸収倍率、および耐尿性 ないが

脂およびその製造方法を提供することにある。 脂、および、その製造方法が嘱包されている。即ち、本 発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり 下での吸収性能、および耐尿性の全てに使れた吸水性的 歿収性館の両方に優れ、しかも耐尿性に優れた吸水性樹 その目的は、無加圧下での吸収性能もよび高加圧下での 【0010】 このため、無加圧下での吸収性能、高加圧

【靍題を解決するための手段】本願発明者等は、上記目 1100] 8

京はこれ 子を変する

前駆体を得た後、鼓吸水性制脂前駆体が有するカルボキ 性不飽和単血体を、内部架橋剤、および、亜燐酸および および/またはそのアルカリ金属塩を主成分とする親木 製造方法は、上記の課題を解決するために、アクリル酸 シル塔と反応可能な表面架砕剤を混合して加熱処理する 【0012】即ち、醋求項1記載の発明の吸水性樹脂の /またはその塩の存在下で水溶液低合させて吸水性樹脂

法は、上記の課題を解決するために、 請求項 1 記載の吸 ることを特徴としている。 性不飽和母疽体に対して0.02~3 モル%の範囲外で用い 水性樹脂の製造方法において、上記内部架構剤を、銀水 【0013】 前求項2 記載の発明の吸水性樹脂の製造方 8

~5 重田%の範囲内で用いることを特徴としている。 び/またはその垣を、親水性不飽和単量体に対して0.01 記載の吸水性制脂の製造方法のおいて、上記重導散およ 法は、上記の課題を解決するために、請求項1または2 【0015】請求項4記載の発明の吸水性樹脂の製造方 【0014】請求項3記録の発明の吸水性樹脂の製造方

用いて水溶液疽合させることを特徴としている。 法は、上記の課題を解決するために、請求項1、2また は3記載の吸水性倒脂の製造方法において、過硫酸塩を 【0016】上記方法によれば、無加圧下での吸収性能

性に優れた吸水性樹脂を製造することができる。 および高加圧下での吸収性能の両方に優れ、しかも耐尿

時において1mm/min以下であることを特徴としている。 は、上記の課題を解決するために、生理食塩水の無加圧 **脂は、乳幼児用紙オムツや生理用ナプキンに好適である** れ、しかも耐尿性に低れている。従って、上記吸水性樹 上であり、かつ、人工尿吸収役の流動速度が10時間経過 下吸収倍率が 36g/4以上,高加迁下吸収倍率が 24g/4以 かる大人用オムツ等の衛生材料に好適に用いることがて ばかりでなく、近年ニーズが高まりつつある高荷質がか 下での吸収性能もよび高加圧下での吸収性能の両方に最 (0018) 上記様成によれば、吸水性樹脂は、無加田 (0017)また、請求項5記載の発明の吸水性樹脂

ない条件で倒定された生理食塩水の吸収倍率である。 おける無加圧下吸収倍率とは、吸水性制脂に圧力を加え 【0019】以下に本発明を詳しく説明する。本発明に

尚、無加圧下吸収倍率の測定方法については、後段の実

下吸収倍率の測定方法については、後段の実施例にて群 で測定された吸水性樹脂の吸収倍率である。尚、高加田 [0020]一方、本発明における高加圧下吸収倍率と 吸水柱樹脂に圧力、例えば50g/cmを加えた条件下

速度により、吸水性樹脂の耐尿性を評価することができ させて、所定倍率に彫樹させてなる含水ゲルを、所定条 状化の度合いを評価するための物性値である。 人工原昭 うに裕解させた水溶液である。この人工尿吸収後の流劇 距離である。また、人工尿とは、尿素、塩化ナトリウ 容器を傾けたときに、単位時間内に含水ゲルが移動する は、役段の実施例にて群述する。 す。尚、人工尿吸収後の流動速度の測定方法について スコルビン餃を、実際の尿と含有率がほぼ等しくなるよ ム、硫酸マグネシウム、塩化カルシウム、およびレーア から算出される。尚、流動速度とは、含水ゲルを入れた 件下で、所定時間、例えば16時間放置した後の流動速度 収後の流動速度は、所定量の人工尿を吸水性樹脂に吸吸 速度とは、吸水性樹脂が尿を吸収した後の苦水ゲルの治 【0021】また、本発明における人工尿吸収後の流真 人工尿による劣化が大きく、耐尿性が低いことを示 つまり、人工尿吸収後の流動速度が速い吸水性樹脂

30 たはその塩の存在下で水浴液重合させることにより得ら 法により得られる。上記吸水性樹脂前駆体は、親水性不 飽和単量体を、内部架橋剤、および、亜燐酸および/ま 定の表面架橋利の存在下に加熱処理する、という製造方 吸水性樹脂削駆体を合成し、この吸水性樹脂削駆体を特 [0022]本発明にかかる吸水性樹脂は、或る特定の

あるのがより好ましい。 に、70モル%以上であるのが好ましく、90モル%以上で 有重は、吸水性樹脂の吸収特性をさらに向上させるため 金属塩を主成分として含有してなっている。上記モノマ と称する)は、アクリル酸ねよび/またはそのアルカリ 一中におけるアクリル酸およびそのアルカリ金属塩の色 【0023】上記親水性不飽和単量体(以下、モノマ-

計量に対するアクリル酸のアルカリ金属塩の割合は、吸 モル%以上が好ましく、50モル%~80モル%の範囲がよ 水性樹脂の吸収特性をより一層向上させるためには、30 【0024】アクリル酸およびそのアルカリ金属塩の合

酸以外の不飽和単量体を含有していてもよい。上記アク タ) アクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン欧 ないが、具体的には、例えば、メタクリル酸、マレイン リル酸以外の単資体としては、特に限定されるものでは 【0025】上記モノマーは、必要に応じて、アクリル ヒニルスルホン欧、スチレンスルホン欧、2-(メ

2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン欧、2-(メ

対して、30モル%以下で用いるのが好ましく、10モル% 等のカチオン性不飽和単量体等が挙げられる。これらア ル (メタ) アクリレート、N,N-ジメチルアミノブロ 水基含有不飽和単量体;N、N-ジメチルアミノエチル ジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルだベリ レングリコールモン (メタ) アクリレート、ピニルビリ タ)アクリロイルプロバンスルホン酸等のアニオン性不 飽和単量体およびその塩;(メタ)アクリルアミド、N 以下で用いることがより好ましい。 クリル酸以外の単量体を用いる場合は、モノマー全量に ピル(メタ)アクリルアミド、および、これらの四級塩 リエチワングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチ ヒドロキシブロピル (メタ) アクリレード、メトキシボ クリルアミド、N,N-ジメチル (メタ) アクリルアミ (メタ) アクリレート、N, Nージメチルアミノブロビ (メタ) アクリレート、N, Nージエチルアミノエチル ジン、N-アクリロイルヒロリジン等のノニオン性の銭 ド、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-(メタ) アクリルアミド、N-イソプロビル (メタ) ア ーエチル (メタ) アクリルアミド、N-n-プロピル

は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を混合して レンジアミン、ポリエチレンイミン、 グリシジル (メ ホスフェート、トリアリルアミン、ポリ (メタ) アリロ アヌレート、トリアリルインシアヌレート、トリアリル スリトールヘキサ (メタ) アクリレート、トリアリルシ ぱ、N、N' ーメチレンピス (メタ) アクリルアミド、 不飽和基を有する化合物を内部架鍋剤として用いること 用いてもよい。上記例示の化合物のうち、複数の戯合性 タ) アクリレート等が挙げられる。 これら内部架橋剤 レンタリコール、ポリエチレンタリコール、プロピレン **ルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチ** キシアルカン、 (ポリ) エチレングリコールジグリシジ スリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジベンタエリ ロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ベンタエリ レートメタクリレート、エチレンオキシド疫柱トリメチ 有する化合物である。上記内部架橋剤としては、例え 架協剤は、複数の重合性不飽和基や、複数の反応性甚を 【0028】モノマーの水溶液重合時に用いられる内部 グリコール、グリセリン、ベンタエリスリトール、エチ リセリントリ (メタ) アクリレート、ダリセリンアクリ トリメチロールプロバントリ (メタ) アクリレート、グ ト、トリメチロールプロバンジ (メタ) アクリレート、 (ポリ) エチレングリコールジ (メタ) アクリレート (ポリ) プロピフングリロールジ (メタ) アクリフー

の合計量に対して0.02モル%~3モル%の範囲内が好ま しく、0.05モル%〜 1.5モル%の眞囲内がより好まし は、水に溶出する成分、即ちいわゆる水可溶分が多くな い。内部架橋削の使用量が0.02モル%未満である場合に 【0027】上記内部架協剤の使用徴は、上記モノマー

8

脂の無加圧下吸収倍率もよび商加圧下吸収倍率が低下す 量が3モル%よりも多い場合には、吸水性樹脂前駆体の 低下するため、好ましくない。一方、内部果慣剤の使用 に使用した場合に不快感を与えるだけでなく、耐尿性も って、吸水後の影響ゲルのメメリが強くなり、オムツ等 るので好ましくない。 無加圧下吸収倍率が増しく低下し、結果として吸水性樹

【0028】本発明においてモノマーの水溶液菌合時に

벙 示のうち、亜燐酸二ナトリウム、亜燐酸二カリウム、亜 燐酸水素ナトリウム、亜燐酸水素カリウム、亜燐酸水素 〈塩)としては、亜燐酸:亜燐酸二ナトリウム、亜燐酸 用いられる亜燐酸および/またはその塩(以下、亜燐酸 操設水柴ナトリウムが特に好ましい。 これら単燐酸 アンモニウム等の亜燐酸の酸性塩が挙げられる。 上記例 **川カリウム、田森殿アンキュウム等の用森殿の圧塩:用** するものであれば、特に限定されない。 上記亜燐酸 (塩) と記す) は、水、またはモノマーの水溶液に溶解

8 **組合比率も任意である。尚、カルシウム、パリウム等の** 合して用いてもよい。また、2種類以上を混合する際の るため、好ましくない。 2.佰以上の陽イオンの匣揜敷塩は、一般に水に健溶ため (塩) は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を混

なって、オムツ毎に使用した場合に不快感を与えるだけ 使用量が5重量%を超える場合には、得られる吸水性制 でなく、耐尿性や癌加圧下吸収倍率も低下するため、好 脂の水可容分が着しく増加し、彫微ゲルのヌメリが強く も低くなるので、好ましくない。一方、亜燐酸(塩) 吸水性樹脂の無加圧下吸収倍率および高加圧下吸収倍率 性樹脂前駆体の無加圧下吸収倍率が低くなり、得られる 使用量が0.01重量%未満である場合には、得られる吸水 %~2質量%の質囲内がより好ました。 単燐酸(塩)の て0.01風程%~5個個%の衡囲内が好ましへ、 0.1個質 [0029] 亜燐酸(塩)の使用重は、モノマーに対し

ながら国合を行う方法が、国合時に生じる熱を除去する 例示の方法のうち、超拝翼を有する装置により組分化し を細分化しながら重合を行う方法等が挙げられる。上記 法、ベルトコンベア上で重合を行う方法、提拌賞を有す きる。即ち、例えば、型枠の中で重合を行う注型重合 を行う方法としては、従来公知の方法を用いることがで の押出職、双院型ニーダ、および三輪ニーダ等が挙げら は、特に限定されないが、例えば、一軸の症体域、一軸 きるので、特に好ましい。 概律異を有する装限として のが容易であり、かつ均一に重合を進行させることがで 体を得る際には、水溶液重合が用いられる。水溶液重合 れる。これらのうちでも、双腕型ニーダを用いるのが るニーダ等の装置によって、生成する含水ゲル状盤合体 (塩)の存在下で、モノマーを重合して吸水性樹脂前駆 【0030】本発明において、内部架標剤および亜燐酸

特開平9-124710

の水溶液の一部とを混合した後、この混合液と、モノマ **採悶剤と、囲奴奴(塩)の水溶液と、モノマーまたはそ** はその水溶液の残りとを混合してもよい。または、内部 液の一部とを混合した後、この混合液と、モノアーまた 蚂味薬色で、単純類(塩)で、 モノケーまたはその水路 マーまたはその水溶液とを混合してもよい。または、内 **鼓(塩)の水溶液とを混合した後、この混合液と、モノ** 水溶液とを混合してもよい。または、内部緊破剤と無煩 を直接混合した後、この混合液と、モノマーまたはその るものではない。例えば、内部架協利と無燐酸(塩)と 剤、および、亜燐酸(塩)の混合方法は、特に限定され - またはその水箔波の残りとを混合してもよい。 【0031】水렴液重合時におけるモノマー、内部保養 ö

の存在下に水溶液面合させる際の、酸水溶液におけるモ 飽和浸皮となる重量%以下の範囲内が好ましい。 ノマーの濃度は、特に限定されないが、20重量%以上、 【0032】モノレーを内部経済営および用数数(塩) 【0033】また、上記水浴液重合における重合開始時

る場合には、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナ 特に好ましい。また、酸化性ラジカル重合開始剤を用い には、何えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、 好ましへ、0.01モル%~ 0.5モル%の適阻内がより好ま 関始剤の使用重は、 0.001モル%~2モル%の結画内が を併用してレドックス旗合を行っても良い。 これら重合 **リウム、過硫酸ナトリウム母の過硫酸塩を用いるのが、** きる。これのの中でも、過硫酸カリウム、過硫酸アンキ 外根や粒子損等の活性エネルギー。没等を用いることがで ロバン)二塩酸塩等のラジカル塩合開始剤、吸いは、紫 ド、過酸化水熱、2、2、-アゾビス(2-アミジノフ 過硫酸ナトリウム、 しっプチルハイドロパーオキサイ トリウム、硫酸算一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤 뻥 20

共存させて、吸水Ϥ板合体としてもよい。 てもよい。また、水溶液匠合時に繊維基材や無関物質を ル、ポリアクリル酸塩架路体帯の親水性高分子を協加し ース、ポリヒニルアルコール、ポリエチレングリコー 【0034】尚、水溶液塩合を行う隔化、酸粉、セルロ

即ち、乾燥条件は、吸水性樹脂前駆体の固形分が上肥質 ては、例えば、熱風乾燥、赤外根乾燥、マイクロ液乾 囲となるようの数点すればよい。 のが好ましく、90位俄%以上にするのがより好ましい。 即ち吸水性伯脂前原体の固形分を、60萬重%以上にする れるものではない。上記乾燥により、乾燥後の餌合体 水等の公知の乾燥方法を用いることができ、特に限定さ 燥、ドラムドライヤ乾燥、疎水性有限溶媒中での共沸器 燥するのが好ましい。 盆水ゲル状斑合体の乾燥方法とし ともできるが、固形分の重が少ない場合には、さらに乾 **状瓜合体は、そのまま吸水性捌脂前駆体として用いるこ** 【0035】上記水俗版组合によって得られる含水ゲル

【0036】水溶液瓶合によって、あるいは水溶液腫合

ខ

状であってもよい。 は、球状、鱗片状、不定形破砕状、顆粒状等の種々の形 さらに向上させることができる。一街、吸水性樹脂煎服体 の粒度を、上記範囲に調節することにより、吸収性能を 体の粒度分布は、狭い方が好ましい。吸水性樹脂前駆体 ましくは 300~600 μmである。また、吸水性樹脂前期 ~2000μm、より好ましくは100~1000μm、さらに好 体の平均粒子径は、特に限定されないが、好ましくは10 や遺粒によって粒度を調節してもよい。 吸水性樹脂前原 後に乾燥して得られた吸水性樹脂前駆体は、さらに粉砕

吸水性樹脂前駆体を、数吸水性樹脂前駆体が有するカル ボキシル基と反応可能な表面架橋剤と混合し、加熱処理 吸水性樹脂を得るためには、さらに表面架橋剤を用いる び高加圧下吸収倍率がともに高く、かし耐尿性に扱れた 範囲を摘たしていない。従って、無知圧下吸収倍率もよ および耐尿性を有しているが、本発明における好ましい は、ある程度の無加圧下吸収倍率、高加圧下吸収倍率 る吸水性樹脂は、前記した水溶液塩合によって得られる を内部よりも高くする必要がある。 即ち、本発明にかか **ことにより、該吸水性樹脂前駆体の表面近傍の架橋密度** することにより待ちれる。 【0037】 このようにして存られた吸水柱樹脂前脳内

ールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミ グリシジルエーテル毎の多値エポキジ代合物:ジエタノ セロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコー ル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリ エーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテ の多国アルコール数:エチフングンコールジグンツンパ プ、2,5-<キサンジオープ、トコメチロープグロスン母 オール、2,4ペンタンジオール、1,6ヘキサンジオー ブタンジオール、1,4ブタンジオール、1,5ペンタンジ ロビレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-エチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジブ **ルジタリツジルエーアル、ポコプロアフングリロールジ** リトール、ソルアトール、ジエチレングリコール、トリ ル、プロピレングリコール、グリセリン、ベンタエリス と反応して供稿することができる化合物であればよい。 上記费面架協剤としては、例えば、エチレングリコー 【0038】上記表面架橋削は、複数のカルボキシル基

をより向上させることができるので、特に好ましい。 2-オン、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等が ソランー2-オン)、4,5ジメチルー1,3ジオキソラン-類、エチレンカーボネート(1,3-ジオキンランー2-オ **サメチフソジインシアネート40の個人ンシアネート** の多個アミン類:2,4-トコワンジインツアネート、ヘキ ン、ジュチフントリアミン、トリュチフンテトラミン体 多価エポキシ化合物が、得ちれる吸水性樹脂の吸収性的 挙げられるが、これら化合物に限定されるものではな ン)、プロピレンカーボネート(4メチル-1,3ジオキ 上記例示の代合物のうち、多角アンコール騒響だは

以上を組合して用いてもよい。

が、吸水性樹脂前脳体の固形分 100重量部に対して、 部の貧困内がより好ましい。 使用量は、吸水性樹脂前駆体の種類や粒径等にもよる

て、20重量部以下が好ましく、 0.1重量部~10重量部の **もよるが、吸水性樹脂前駆体の固形分 100重重部に対し** 機溶媒の使用重は、吸水性的脂前駆体の種類や粒径等に ホキシド苺のスルホキシド類苺が捧げられる。 親水性有 Nージメチルホルムアミド毎のアミド類: ジメチルスル コール母の屈板アルコール類!:アセトン母のケトン類: ロビルアルコール、インプロビルアルコール、ローブチ 例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ローフ 喧風内がより好ましい。 ジオキサン、テトラヒドロフラン毎のエーテル短:N. ルアルコール、イソプチルアルコール、t-ブチルアル 裕媒を用いてもよい。上記の親水性有機格媒としては、 **福合する際には、必要に応じて、溶媒として親水性有機**

てもよいが、混合方法は、特に限定されるものではない。 極々の混合方法のうち、必要に応じて水および/ま が好ましい。また、水を用いて混合する場合には、水に を混合する際には、例えば、上記の規水性有機溶媒中に 不裕な版粒子状の粉体や、界面活性剤等を共存させても 樹脂前風体に直接、 噴霧若しくは滴下して混合する方法 たは親水性有機溶媒に溶解させた表面架備剤を、吸水性 吸水性樹脂前脳体を分散させた後、表面架構剤を混合し [0042]そして、吸水性樹脂前駆体と表面架橋列と

る際に用いられる組合装置は | 両者を均一かつ確実に温 合するために、大きな混合力を備えていることが好まし [0043] 吸水性樹脂前駆体と表面架橋剤とを混合す

れら表面架路剤は、単独で用いてもよく、また、2種類

め、好ましくない。 性能を向上させる上で、その改良効果が得られ難いた は、吸水性樹脂における耐尿性や高加圧下吸収倍率等の た、表面供稿例の置が過剰となるため、好ましくない。 か、吸水性樹脂における最適な架橋構造を形成する上 田内が好ましへ、0.01度量部~2 度屋部の範囲内がより れらの組み合わせ等にもよるが、吸水性樹脂前駆体の固 また、表面架構剤の使用量が 0.001重量部未満の場合に 用重が5頭重部を越える場合には、不経済となるばかり 度を内部よりも高くすることができる。表面架構剤の使 性樹脂前駆体、しまり、吸水性樹脂の表面近傍の架構密 好ましい。上記の表面架橋剤を用いることにより、吸水 形分 100重量部の対して、 0.001重量部~5 重量部の節 【0039】表面架橋剤の使用量は、用いる化合物やそ

を超え、20重量部以下が好ましく、 0.5重量部~10重量 る際には、裕謀として水を用いることが好ましい。水の 【0040】吸水性樹脂前駆体と表面架橋剤とを混合す

[0041]また、吸水性樹脂前駆体と表面架橋剤とを

【0047】本発明にかかる吸水性樹脂が、非常に優れ

上記の混合装置としては、 例えば、円筒型混合機、

特開平8-124710

いいから

機、気流型混合機、双腕型ニーダ、内部混合機、粉砕型 スクリュー型混合機、違助型炉ロータリーデスク型混合 ニーダ、回転式混合機、スクリュー型押出機等が好通で 二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機

の劣化を引き起こし、吸水性樹脂の性能もよび耐尿性が 成されず、従って、高加圧下吸収倍率等の性能に優れた 処理過度が 160°C未満の場合には、均一な架構構造が形 低下するため、好ましくない。 処理温度が 250°Cを超える場合には、吸水性倒脂飼服体 吸水性樹脂を得ることができないため、好ましくない。 傾前にもよるが、 160°C以上、 250°C以下が好ましい。 架構させる。上記加熱処理の処理温度は、用いる表面祭 た後、加熱処理を行い、吸水性樹脂前脳体の表面近傍を 【0044】吸水性樹脂前駆体と表面架構剤とを混合し

等が挙げられる。 熱炉を用いて行うことができる。 上記の乾燥機として **夕乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機** は、例えば、溝型組合乾燥機、ロータリー乾燥機、デス 【0045】上記の加熱処理は、通常の乾燥機または加

重がかかる大人用オムツ等の衛生材料に好適に用いるこ かりてなく、近年ニーズが高まりつつある使用時に高荷 吸収後の流動速度が1g時間経過時において 1 mm/min以T とがてきる。 は、乳幼児用紙オムツや生理用ナブキンに紆道であるは である吸水性樹脂である。従って、本発明の吸水性樹脂 食塩水の高加圧下吸収倍率が 240/4以上、かつ、人工原 は、生理食塩水の無加圧下吸収倍率が 36g/q以上、生ほ 【0048】以上の製造方法により得られる吸水性樹脂

傍に、架楯密度勾配を付与することができるということ 形成されることが考えられる。第二の要因としては、特 とにより、最適な架橋間分子頭を有するネットワークが び、亜燐酸(塩)の存在下で水冶液型台によって行うで の要因としては、モノマーの餌合を、内部架積剤、およ の相乗効果によるものであると推測される。即ち、第一 が考えられる。 面処項を描すことによって、さらに吸水性樹脂の表面近 定の表面架橋剤によってこの様な吸水性樹脂前駆体に表 性能とを示す要因は定かではないが、以下の2つの要因 た耐尿性と、無加圧下および高加圧下でともに高い吸収

の「部」は、「旗重部」を示している。 定されるものではない。尚、吸水性樹脂の苗性能は、以 さらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限 下の方法で測定した。また、実施例ねよび比較例に記載 [0048] 【英箱例】以下、英箱例および比較例により、本発明を

엉 ×60mm) に均一に入れ、0.9 偏叔%垣化ナトリウム水塔 吸水性樹脂 0.2gを不織布製のティーバッグ式袋 (60m 【0049】(a)無加圧下吸収倍率

· April . Spece

このないとのできないというというないないのできます。

に従って無加圧下吸収倍率 (q/q)を算出した。 先ず、苗加圧下吸収倍率の測定に用いる測定装置につい 樹脂質質(a) − 1 【0050】(b)商加压下吸收倍率。

ö

けられている。上記のガラスフィルタ6は、直径70m/C 伍の生理負塩水12が入っている。外気吸入パイプ3の の原面部に閉口部2bをそれぞれ有しており、閉口部2 のガラスフィルタ6上に截倒された測定部5とからなっ 気吸入パイプ3と、導管4と、ガラスフィルタ8と、と る位置および高さが固定されている。 通している。また、ガラスフィルタ6は、容器2に対す 6は、シリコーン協唱からなる導管4によって互いに連 形成されている。そして、容器2ねよびガラスフィルタ イブ 3は、容器 2内の圧力をほぼ大気圧に保つために数 下端部は、生理食塩水12中に没している。外気吸入バ 導管4が取り付けられている。また、容器2には、所定 aに外気吸入バイグ3が採入される一方、頭口部2 bに ている。上記の容器とは、その頂部に開口部2aを、そ と、この天秤1上に載置された所定容量の容器2と、外 て、図1を参照しながら、以下に簡単に説明する。 【0051】図1に示すように、測定装置は、天秤1 20

の高さと等しくなるように設定されている。そして、金 網10上に、所定限の吸水性樹脂15が均一に樹布され 部5は、ガラスフィルタ6上に、遠紙7、文持円筒9 0.0 q/cm の荷垣を均一に加えることができるようにな であり、金網10、即ち、吸水性樹脂15に対して、5 るようになっている。 重り11の重量は、1413 g 5との接触面の高さは、外気吸入パイプ3の下端面3 a た、金類10の上面、つまり、金類10と吸水性樹脂1 てなっている。 余盛 1 0 は、ステンレスからなり、400 持円筒9内部、即ち、金額10上に重り11が載置され た金銅10と、重り11とを有している。そして、例定 60mの支持円筒9と、この支持円筒9の底部に貼着され メッシュ (目の大きさ38μm) に形成されている。ま [0052] そして、上記測定部5は、違紙7と、内径 (つまり、金捌10)がこの順に截置されると共化、支

信率を測定した。測定方法について以下に説明する。 【0053】上記様成の測定装置を用いて高加圧下吸収

紙7を裁図した。また、この裁置動作に並行して、支持 定の博蘭動作を行った。 次に、 ガラスフィルタ 8 上に違 入れる、容器2に外気吸入パイプ3を嵌入する、等の所 【0054】先ず、容器2に所定盤の生理食塩水12を S

> 樹間15および重り11を鉄置した上配支持円筒8を、 円筒 9内部、即ち、金綱10上に、吸水性樹脂 0.98を その中心部がガラスフィルタ6の中心部に一致するよう **均一の撥布つ、この吸水柱樹脂 1 5 上の種の 1 1 を銭額** つた。次いた、適用7上で、金銭10、しまり、砂木和

W,(の)とした。そして、塩塩W,(のに、ブランク値W 定値から求めた。また、同様の操作を吸水性樹脂15を が実際に吸収した生理食塩水の箕重 $W_*(q)=W_*(q)-W_*(q)$ が吸水した生理食塩水12の重量W,(q)を、天秤1の測 , (q)を求めた。この重盘W, (q)と、吸水性樹脂の質量 5以外の、例えば遠抵7等が吸水した生理食塩水12の 用いないで行い、ブランク原理、つまり、吸水性樹脂 1 時点から、60分間でわたって経時的に敷吸水柱御間15 (0.99) かち、次式、 (g)の補正を行って、吸収開始から60分後に吸水性樹脂 盘量を、天秤1の測定値から換算して求め、ブランク値 [0055]そして、適抵7上に支持円筒9を載置した

高加任下吸収倍率(q/q) = 重重W。(q)/吸水性樹脂宜量 ව

含水ゲルを、温度37°C、相対湿度90%の雰囲気下で放躍 吸水性樹脂が25倍に彫御してなる含水ゲルを得た。この まず、人工尿を調製した。即ち、尿素95g、塩化ナトリ 距離から、人工尿吸収後の流動速度(mn/min)を求め を90。傾け、容器の下側の含水ゲルが1分間に移動した 人工尿を加えて吸水性樹脂に吸収させた。これにより、 よびイオン交換水4855g を混合し、さらにL-アスコル 樹付きポリプロパレン製谷器(内径24mm)の入れ、上記 て、人工尿とした。そして、吸水柱樹脂2gを 120mlの **ピン酸を、含有量が 0.005重量%となるように添加し** ウム40g 、AE製トグネツウム5g 塩パガルツウム5g お した。そして、10時間後および20時間後において、容器 【0058】(c)人工原吸収後の流動速度 に従って、俺加圧下吸収倍率(q/q) を算出した。

【0057】(d) 耐尿性の試験

視で観察した。含水ゲルが崩壊していない状態をO、含 水ゲルが崩壊している状態を×として評価した。 16時間後および20時間後において、含水ゲルの状態を目 工尿を吸収した吸水性樹脂、即ち含水ゲルを放躍して、 上述の人工尿吸収後の流動速度の測定と同様にして、人

リルモノマーに対して0.06モル%) と、亜燐酸(塩)と ンタリコールジアクリレート (PEGDA) 5.74g(アク る)を用いた。上記部分中和アクリル酸ナトリウムの33 よびそのアルカリ金属塩を主成分とするモノマーとし **風量%水溶液5367g K、内部緊痛剤としてのポリエチレ** 即ち、アクリル酸とアクリル酸ナトリウムを、モル比 1:3 で含む混合物(以下、アクリルモノマーと称す て、中和率75モル%の部分中和アクリル酸ナトリウム、 [0058] (夷庙例1) 本夷庙例では、アクリル酸も

させた。そして、60分間重合を行った後、得られた細分 液を26Cに保ちながら系を窒累ガス置換した。続いて、 10しのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋 アスコルアン数の1%水浴液10gを添加して低合を開始 反応液をユーダーのブレードで撹拌しながら、過硫酸塩 を付けて形成した反応器に、上記反応液を供給し、反応 |にされた含水ゲル状重合体を取り出した。 としての通路段ナトリウムの20%水浴液12g もよびしー

倍率、高加圧下吸収倍率、およびゲル流動速度(以下、 吸水性樹脂を得た。得ちれた吸水性樹脂の無加圧下吸収 剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル0. 果と記す)を表1に合わせて記載した。 諸性能と記す)を測定した。 これらの値 (以下、単に若 05部およびグリセリン 0.5部と、水3部と、インプロビ ルアルコール0.75部とからなる水柱宿波を混合した。上 旧の混合物を 200°Cで50分間加熱処理することにより、 【0081】この吸水性樹脂前駆体 100部に、表面架橋

同じ条件で加熱処理し、吸水性樹脂を得た。 得られた吸 得た。吸水性樹脂前駆体の無加圧下吸収倍率は、48g/g ナトリウム・ 2.5水和物10.6g に代えて、亜燐酸塩とし 水性樹脂の諸性能を測定した結果を表 1 に合わせて記載 を50分間から45分間に変更した以外は、実施例1と全く であった。さらに、この吸水性樹脂前駆体を、加熱時間 ての亜燐酸二ナトリウム・5水和物10.6g(アクリルモ 1 と同様の反応および操作を行い、吸水性樹脂前駆体を /マーに対して 0.6重量%)を使用する以外は、実施例 [0062] 〔実施例2〕実施例1における亜燐酸水素

らに、この吸水性樹脂前駆体を、実施例1と全く同じ粂 て 0.5重量%)を使用する以外は、実施例1と同様の反 だおよび操作を行い、吸水性樹脂前駆体を得た。 吸水性 ての亜燐酸二カリウム8.86g(アクリルモノローに対し ナトリウム · 2.5水和物10.6g に代えて、亜燐酸塩とし Bから2.87g(アクリルモノマーK対して0.03モル%) 指の賭性能を測定した結果を表して合わせて記載した。 牛で加熱処理し、吸水性樹脂を得た。 得られた吸水性協 셄脂前駆体の無加圧下吸収倍率は、50g/g であった。さ 【0063】〔実施例3〕実施例1における亜燐酸水素 ングリコールジアクリレート (PEGDA) の風を5.74 [0064] (比較例1) 実施例1 におけるポリエチレ

リルモノマーに対して 0.6塩量%) とを格解させて、反 しての亜燐酸水素ナトリウム・ 2.5水和物 10.6g (アク

【0058】次いで、シグマ型羽根を2本有する内容積

60°Cの熱風で60分間乾燥した。次いで、乾燥物を振動: 9/9 であった。 **得られた吸水性樹脂前駆体の無加圧下の吸収倍率は、51** が75μm〜 850μmの白色の吸水性樹脂前脳体を得た。 ルを用いて紛砕し、さらに分級することにより、粒子値 [0060] この含水ゲル状重合体を金網上に広げ、 1

8 8

きなかったことを示す。 直ちに含水ゲルが容器から流れ出し、流動速度が測定で **酷性館を測定した結果を表しな合わせて記載した。尚.** 田下殿以倍峰は、52g/g たあった。さられ、この吸水粒 い、吸水性樹脂前駆体を得た。吸水性樹脂前駆体の無加 いない以外は、実施例1と同様の反応および操作を行 に変更し、かつ亜燐酸水素ナトリウム · 2.5水和物を用 比較用吸水性樹脂を得た。得られた比較用吸水性樹脂の 樹脂前駆体を、 夷庙図 1 と全へ同じ条件で加熱処理し、 「流動速度が測定範囲以上」とは、容器を傾けたときに

性樹脂の箔性館を測定した結果を表しに合わせて記載し 分間に変更した以外は、実施例1と全く同じ条件で加熱 に、この吸水性樹脂前駆体を、加熱時間を50分間から65 05重量%)を使用した以外は、英語网1と同様の反応も 処理し、比較用吸水性樹脂を得た。得られた比較用吸水 よび操作を行い、吸水性樹脂前駆体を得た。吸水性樹脂 リウム・1 水和物0.89g(アクリルモノマーに対して0. ナトリウム・ 2.5水和物10.6g に代えて、次囲燐酸ナト **煎脳体の無加圧下吸収倍率は、52g/g であった。さら** 【0065】〔比較例2〕実施例1における亜燐酸水炉

液に、重合開始剤である35%過酸化水素水0.56gを添加 酸二ナトリウム・5 水和物0.598g(アクリルモノマーに 換することにより、該反応液を脱気した。 対して1.09魔貨%)とを溶解させた。さらに、上記を済 **応嵌ら、仏郎珠箍姪とつたのN. N. -メチフンアスア** し、反応液とした。そして、フラスコ内を窒素ガスで置 **に対して 0.032モル%)と、亜燐酸(塩)としての亜燐** クリルアミド 0.0315g (部分中和アクリル酸ナトリウム リウムの45重量%水溶液121.4gを入れた。そして、該水 フラスコに、中和率70モル%の部分中和アクリル酸ナト 【0086】〔比較例3〕窒素ガス導入管を取り付けた

して、逆相懸濁重合を行った。重合を開始して60分間後 アレート0.99を仕込み、分散液とした。系内を窒累ガス び笛素ガス導入管を取り付けた 500mlの四ツ口フラスコ て分散させた。そして、反応液の温度を55~70℃に保持 によって分散液を撹拌しながら、前記の反応液を添加し で置換した。そして、頻拌機を250rpmで回転させること に、シクロヘキサン1214、および、ソルビタンモノステ 前脳体を得た。 が生成した。設改資をろ別することにより、吸水性樹脂 に重合を終了し、共沸脱水を行った。 これにより、沈鷸 【0067】一方、撥拌機、遠流冷却器、温度計、およ

比較用吸水性樹脂の苗性能を測定した。結果を表しに合 **理し、さらに、100℃で30分間加熱処理した後、減圧料** 煩することにより、比較用吸水性樹脂を得た。 得られた 0.5卸を混合した。上記の混合物を60℃で30分間加熱処 シシラン 0.2部、ねよびジーn-ブチルパジラウリレート ロヘキサン80部、アーグリツドキツブロビルトリメトキ 【0068】 得られた吸水性樹脂前駆体 100部に、シク 8

特開平9-124710

ではない こうしゃ という をまる こうかないし

わせて記載した。 无数多1 实施例3 斑脑园 2 與協與1 第三日本 (8/8) 40 4 0 39 4 1 2 6 2 8 2 6 2 6 姓 × 0 0 0 人工屎吸収袋 1 8 時間故證 * [表1] 液患治度 (mm/min) 0 ယ 0

別目

減動強限 (mm/min)

人工尿吸収後 2 0 時間放置

(6900)

۲

છ

特開平9-124710

性的間は、比較用の吸水性樹脂と比較して、無知圧下で 何3の結果から明らかなように、本共抽図にかかる吸水 20 しかも耐尿性に優れていることがわかった。 の吸収性能もよび商加圧下での吸収性能の両方に優れ、 [0070] 実施例1~実施例3 および比較例1~比較 [0071]

光纹虫 3 比較例 2

8 9 _

5 5 2 3

加定范围以上

× ×

测定範囲以上

0

°~!

0 0 0

×

测定稳囲以上

て、吸水性樹脂は、無加圧下での吸収性能もよび高加圧 下での吸収性能の両方に優れ、しかも耐尿性に優れてい 食塩水の無加圧下吸収倍率が 36g/4以上、高加圧下吸収 倍率が 24g/4以上であり、かつ、人工原吸収後の流動波 度が10時間経過時において1mm/min以下である。従っ るという効果を奏する。 (発明の効果) 上記様成によれば、吸水性樹脂は、生理 30

飲および/またはその塩の存在下で水溶液重合させて吸 する親水性不飽和単血体を、内部架隔剤、および、亜燐 紙オムツや生理用ナブキンに好適であるばかりでなく、 水性初脂前駆体を得た後、特定の表面架橋剤を混合して [0073]また、上記方法によれば、特定の成分を有 ツ等の衛生材料に奸盗に用いることができる。 近年ニーズが出まりつつある高荷重がかかる大人用オム 【0072】従って、本発明の吸水性樹脂は、乳幼児用

樹脂を製造することができる。 従って、上記方法は、吸 水性樹脂の製造方法として好適に使用されるという効果 つてある高加圧下吸収倍率の測定に用いる測定装置の概 を奏する。 加熱処理するので、上述した優れた性能を備えた吸水性 【図1】本発明における吸水性樹脂が示す吸収性能の― 【図面の簡単な説明】

略の断面図である。

【符号の説明】 共群

路路

測定部 寶龍 ガラスフィルタ 外無吸入パイプ

支持円筒 遊班 金

吸水性樹脂 生理食塩水

レロントページの摂る

(72) 発明者 塩路 尚武 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒内:

9

[四]

特開平9-124710

吸収させることにより25倍に取得した含水ゲルとし、こ

別放置した後の含水ゲルの流動速度が 1 mm/min以下であ の含水ゲルを温度37°C、相対湿度90%の雰囲気下で1のき

50とを特徴とする請求項2ないし5のいずれか1項に

己載の吸水性樹脂の製造方法。

. .

```
原塩を主成分とする親水性不飽和単量体を、内部架器査
                                                                生理食塩水 (0:9 重量%塩化ナトリウム水溶液) 中に60
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                [発行日] 平成15年1月15日 (2003.1.15)
50.0 g/cm² (4.90 kPa) の苘風を加えて生理食塩水 (0.
                                vs')で3分間水切りを行ったときの無加圧下吸収倍率
                                                                                                   可能な表面緊痛剤を混合して加熱処理して得られる吸水
                                                                                                                  後、該吸水性樹脂前駆体が有するカルボキシル基と反応
                                                                                                                                   の存在下で水路波取合させて吸水性協脂的駆体を得た
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                FI
                                                  →浸消した後、迫心分離間を用いて250G (250 × 9.81
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   【公開番号】特開平8-124710
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   【部門区分】第3部門第3区分
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   【公帜程別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 年通母数】公開特許公報9-1248
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   公開日] 平成9年5月13日(1997.
                                                                                                                                                                    【請求項1】アクリル酸および/またはそのアルカリ金
                                                                                                                                                                                    「特許請求の毎囲」
                                                                                                                                                                                                                                 湖近対象項目名) 特許請求の範囲
                                                                                                                                                                                                                                                   加正対象各級名】明和四
                                                                                                                                                                                                                                                                                                 [提出日] 平成 14年10月10日 (2002. 10.
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  国際特許分類第7版]
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 出類番号]特類平7-286263
                                                                                                                                                                                                   相正内容)
                                                                                                                                                                                                                  制正方法] 変更
                                                                                                                                                                                                                                                                   手统加正1)
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  é
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  8
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  A61
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 C084:
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  3634
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                13/18
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                15/60
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                20/06
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                2/10
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  20/06
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  6/00
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 2/50
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 ş
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  ₹
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 307 A
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   Ě
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                Ē
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 돛
                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                ₹
```

周塩を主成分とする親水性不飽和単重体を、内部架機を る請求項2.記載の吸水性樹脂の製造方法。 の存在下で水溶液取合させることを特徴とする吸水性制 の存在下で水溶液取合させて吸水性樹脂的駆体を得た 対して0.02~3モル%の範囲内で用いることを特徴とす 長、 該吸水性制脂前服体が有するカルボキシル基と反応 【精求項3】上記内部架橋列を、銀水性不飽和単置体に 旨の製造方法。 7) 能な表面架橋剤を混合して加熱処理する吸水性樹脂の - 記規水性不飽和単量体を亜燐酸もよび/またはその以

の製造方法。 <u>る</u>ことを特徴とする請求項<u>2または3</u>配載の吸水性樹脂 性不飽和単質体に対して0.01~5重量%の範囲内で用い 【 請求項4】上記亜燐酸ねよび/またはその塩を、親か

特徴とする請求項2、3または4記録の吸水性樹脂の製 【請求項5】過硫酸塩を用いて水溶液取合させることを

分浸漬した後、遠心分離機を用いて250G (250 × 9.81 生理食塩水 (0.9 重量%塩化ナトリウム水溶液) 中に60 【開米項6】得られる吸水性樹脂が、

50.0 g/cm (4.90 kPa)の荷度を加えて生理食塩水 (0. 水させたときの高加圧下吸収倍率が 24少少人とであり、 9 重量%塩化ナトリウム水溶液)を60分間にわたって吸 ys')で3分間水切りを行ったときの無加圧下吸収倍率 360/00人工、

塩(ヒカルシウム5g、イオン交換水4855g 、およびL-ア

塩化ナトリウム40g、硫酸マグネシウム5g

(コルビン酸0.005血量%(含有量)からなる人工尿を

吸収させることにより25倍に欧潤した含水ゲルとし、こ

D含水ゲルを温度37°C、相対湿度90%の雰囲気下で10時

出放置した後の含水ゲルの流動速度が 1 cm/min以下であ

5.ことを特徴とする吸水性切脂。

「粉求項2] アクリル酸および/またはそのアルカリ金

水させたときの商加圧下吸収倍率が 24少以上であり、

重量%塩化ナトリウム水溶液)を60分間にわたって吸

尿素95g 、塩化ナトリウム40g 、硫酸マグネシウム5g. スコルビン酸0.005班燈% (含有量) からなる人工尿を 塩(ヒカルシウム5g、イオン交換水4855g、 およびレーフ

> 塩を、親水性不飽和単重体に対して0.01~5 重量%の範 間の製造方法において、上記亜燐酸および/またはその 法は、上記の課題を解決するために、<u>本発明の</u>吸水性樹 を特徴としている。 脂の製造方法において、上記内部架橋剤を、親水性不飽 法は、上記の課題を解決するために、本発明の吸水性樹 キシル基と反応可能な表面架候剤を混合して加熱処理す 脂前駆体を得た後、該吸水性樹脂前駆体が有するカルポ 体を、内部架橋列の存在下で水溶液風合させて吸水性的 はそのアルカリ金属塩を主成分とする銀水性不飽和単量 特徴とする衛生材料。 **田内で用いることを特徴としている。** 旧単垂体に対して0.02~3 モル%の過囲内で用いること 3.吸水性樹脂の製造方法であって、上記親水性不飽和1 上記の課題を解決するために、アクリル殴るよび/また 【請求項7】請求項1記載の吸水性樹脂を用いたことを [0013] 請求項3 記載の発明の吸水性樹脂の製造方 [0012]即ち、本発明の吸水性樹脂の製造方法は、 (福迁内谷) [補正対象母類名] 明細魯 【0014】 請求項4記載の発明の吸水性樹脂の製造方 [湖正対象磐類名] 明細魯 (手統協正4) [棚正方法] 変更 [補正対象項目名] 0012 「手続補正2)・ 湖正对象各類名) 明細春 【手続補正5】 棚正方法] 安更 補正対象項目名]0014 [補正内容] [棚正方法] 変更 相正対象項目名]0013 描正対象書類名] 明細魯 手続棚正3] させることを特徴としている。 相正対象項目名]0015 棚正内容! 本を亜燐酸および/またはその塩の存在下で水俗版重

液)中に60分浸消した後、遠心分離機を用いて2505 (25 性樹脂の製造方法は、上記の課題を解決するために、 せることを特徴としている。 請求項目記載の発明の吸 法は、上記の課題を解決するために、本発明の吸水性的 発明の吸水性樹脂の製造方法において、得られる吸水性 脂の製造方法において、過硫酸塩を用いて水溶液蛋合さ 置%(含有量)からなる人工尿を吸収させることにより 酸0.005重盘%(含有量)からなる人工尿を吸収させる ウム5g、イオン交換水4855g 、およびL-アスコルビン きの無加圧下吸収倍率が 364/4以上、50.0 g/cm (4.90 反応可能な表面架語剤を混合して加熱処理して得られる 架橋剤の存在下で水溶液重合させて吸水性樹脂前駆体を カリ金属塩を主成分とする親水性不飽和単量体を、内部 25倍に彫濁した含水ゲルとし、この含水ゲルを過度37 音率が 24g/q以上であり、かつ、尿素95g 、塩化ナトリ 塩化ナトリウム40g 、硫酸マグネシウム5g、塩化カルシ 加圧下吸収倍率が 24g/q以上であり、かつ、尿素95g て250G(250 × 9.81 m/s')で3分間水切りを行ったと リウム水溶液)中に60分浸漬した後、適心分離機を用い 吸水性樹脂であって、生理食塩水(0.9 重量%塩化ナ 事た後、核吸水性樹脂前駆体が有するカルボキシル基と を解決するために、アクリル散および/またはそのアル [補正対象番類名] 明細書 【手統補正6】 ゲルの流動速度が1 mm/min以下であることを特徴とし、 ナン交換水4855g 、およびレーアスコルビン酸0.005度 ンム40g 、硫酸マグネシウム5g、塩/ヒカルシウム5g 6を加えて生理食塩水(0.9 塩量%塩化ナトリウム水花 【0015】 請求項5問銀の発明の吸水性樹脂の製造力 【0017】また、本発明の吸水性樹脂は、上記の課題 [補正対象項目名] 0017 × 9.81 m/s') て3分間水切りを行ったときの無加品 脂が、生理食塩水(0.9 重量%塩化ナトリウム水溶 |ウム水溶液||を60分間にわたって吸水させたときの高 (Pa) の荷重を加えて生理食塩水 (0.9 重量%塩化ナ [補正方法] 変更 吸収倍率が 36q/q以上、50.0 q/cm² (4.90 kPa) の荷 の台水ゲルの流動速度が 1 mg/mfの以下であることを行 温度37°C、相対温度90%の雰囲気下で16時間放置した とにより25倍に彫켆した含木ゲルとし、この含水ゲ 相対湿度90%の雰囲気下で16時間放置した役の含7 を60分間にわたって吸水させたときの高加圧下吸収